



COPPE/UFRJ

FITORREMEDIAÇÃO EM SOLO E ÁGUA DE ÁREAS CONTAMINADAS POR
METAIS PESADOS PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS
PERIGOSOS

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Civil, COPPE, da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor
em Engenharia Civil.

Orientador: Cláudio Fernando Mahler

Rio de Janeiro
Outubro de 2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

FITORREMEDIAÇÃO EM SOLO E ÁGUA DE ÁREAS CONTAMINADAS POR
METAIS PESADOS PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS
PERIGOSOS

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Cláudio Fernando Mahler, D.Sc.

Prof^a. Márcia Marques Gomes, Ph.D.

Prof. Daniel Vidal Pérez, D.Sc.

Prof. Marcel Giovanni Costa França, Ph.D.

Prof. Francisco José Casanova de Oliveira e Castro, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2009

Tavares, Sílvio Roberto de Lucena

Fitorremediação em solo e água de áreas contaminadas por metais pesados provenientes da disposição de resíduos perigosos/ Sílvio Roberto de Lucena Tavares. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XLIII, 371 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cláudio Fernando Mahler

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2009.

Referências Bibliográficas: p. 312-338.

1. Fitorremediação. 2. Metal Pesado. 3. Contaminação Ambiental. I. Mahler, Cláudio Fernando. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

“A vida não é um jogo onde só quem testa seus limites é que leva o prêmio. Não sejamos vítimas ingênuas desta tal competitividade. Se a meta está alta demais, reduza-a. Se você não está de acordo com as regras, demita-se. Invente seu próprio jogo. Faça o que for necessário para ser feliz. Mas não se esqueça que a felicidade é um sentimento simples, você pode encontrá-la e deixá-la ir embora por não perceber sua simplicidade”

Mário Quintana

AGRADECIMENTOS

Embora a confecção de uma tese tenha um componente muito forte de atividades ermas, sem o companheirismo de muitas pessoas, seria impossíveis o desenvolvimento e conclusão do meu plano de trabalho que resultou nesta tese. Com muito medo de deixar de citar alguém ou alguma instituição, tento do fundo de minha alma, não deixar ninguém de lado e se isso acontecer, peço desculpas antecipadamente:

À Deus, por me permitir está novamente neste planeta, nesta época, neste país, e mais uma vez me dar a oportunidade de engrandecer minha alma com luz e verdade, aprendendo e ensinando com a grande diversidade espiritual que encontramos no dia-a-dia, e à todos os espíritos de luz que me acompanharam até hoje;

Aos meus pais, que mesmo de muito longe, sempre me apoiaram, me compreenderam, e me incentivaram, sem os quais não conseguiria ter chegado até aqui;

Ao Prof. Cláudio Fernando Mahler, pela orientação, ensinamentos e sua amizade, agora companheiro de pesquisas e de publicações;

A minha melhor estagiária de todos os tempos: Shirlei Aparecida de Oliveira, que me acompanhou, trabalhou e discutiu efetivamente comigo durante todo o período de doutorado, desde toda a experimentação realizada com a proposta inicial desta tese de fitorremediação de hidrocarboneto de petróleo, até este trabalho final de fitorremediação de metais pesados. Agradecimento muito especial, pois sem sua participação efetiva, seria impossível realizar dois trabalhos de tese de doutorado completos e com inúmeras análises e determinações de campo, de laboratórios, de casa-de-vegetação, de estatística, etc... Foram muitas, mais muitas horas, dias, semanas e meses de trabalho duro, de dia, de noite, de madrugada, dias úteis, finais-de-semanas, feriados, carnaval, etc... Agora, minha companheira de pesquisa e de pós-graduação na geotecnia ambiental da COPPE/UFRJ;

Aos técnicos do laboratório da Embrapa Solos, pois sem eles o trabalho teria transcorrido de forma mais atribulada. Em especial a Viviane Escaleira, minha companheira de gerência, que sempre esteve disposta a ajudar e da forma mais rápida e melhor possível;

Aos meus professores de curso da Geotecnia da COPPE/UFRJ, que me inseriram de vez com a ajuda de seus nobres conhecimentos na área da Geotecnia Ambiental;

A pesquisadora da Embrapa Agrobiologia Janaína Ribeiro Costa Rouws pelo sempre socorro nas modelagens matemáticas e pelas análises estatísticas multivariadas de componentes principais;

Ao Dr. José Antônio Pezzi Allencastro pela disponibilização do SUPERSORB-BR; ao Prof. Ivo André Homrich Schneider (UFRGS) pelas informações prestadas sobre as macrófitas e ao Prof. Ronaldo Ferreira Nascimento (UFCE) pela ajuda nos ensaios de Coluna;

Aos meus grandes e valiosos amigos de turma: Marcelinha, Deize, Petrônio, Leozinho, Mariluce, Roberta, Saulinho, Bia, pelas enormes alegrias e aflições compartilhadas, pelo carinho, pelo espírito de cooperação e pelos bons papos ao longo do curso;

Aos alunos e companheiros do GETRES (Grupo de Estudo em Tratamento de Resíduos Sólidos) presidido pelo Prof. Mahler: Abdoul, Adriana Schueler, André China, Mário Naciovic, Ronaldão, Kátia, André Borgatto, Francisco Crescêncio, Victor Hugo, Kátia Huse e Vinícius;

Ao grande amigo e companheiro de autoria de livro: “Fitorremediação , o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental”, Dr. Júlio César da Matta e Andrade da PETROBRAS, que juntamente com o Prof. Mahler, escrevemos a 6 mãos o primeiro livro sobre a técnica em língua portuguesa, em setembro de 2007. Modesta contribuição literária nossa aos guerreiros do meio ambiente do Brasil;

Agradecimento especial à amiga de turma e de GETRES: Juliana Rose, minha anjinha da guarda com toda a burocracia inerente a COPPE;

Agradecimento especial a Maria da Glória (Laboratório de Química Ambiental da Geotecnia da COPPE), pela sempre presteza, eficiência e amizade durante todo o curso;

À memorável “ex-secretária do prof Mahler”, Ivete Frango, nota sempre 1.000, por tudo;

A EMBRAPA pela oportunidade de participação do curso de doutorado e avanço na minha vida científica. Como já publicado em grandes revistas e jornais de circulação nacional: Uma das melhores empresas para se trabalhar no Brasil e uma das instituições científicas mais respeitadas neste país e no mundo. Sinto-me um sujeito privilegiado em fazer parte do seu quadro de pesquisadores;

E finalmente a todos que de alguma maneira direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

A todos, o reconhecimento sincero.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

FITORREMEDIAÇÃO EM SOLO E ÁGUA DE ÁREAS CONTAMINADAS POR METAIS PESADOS PROVENIENTES DA DISPOSIÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

Outubro/2009

Orientador: Cláudio Fernando Mahler

Programa: Engenharia Civil

O objetivo principal do trabalho foi verificar o potencial da utilização da técnica de fitorremediação de metais pesados para a descontaminação de solo e água a níveis compatíveis com as legislações brasileiras, simulando o processo de descontaminação de um site contaminado real com esses poluentes em uma indústria fluminense de galvanoplastia e propor soluções técnicas de remediação mais compatíveis do ponto de vista econômico e ambiental para este site. Visando oferecer subsídios técnicos para várias tecnologias complementares propostas para esta área contaminada, este trabalho teve como objetivo específico avaliar o desempenho do capim vetiver para fitoextração de metais pesados no solo na presença e ausência de EDTA; avaliar o desempenho do aguapé e capim vetiver em sistema de wetland e avaliar a potencialidade do uso de biomassa morta de macrófitas como um material sorvente de metais pesados em barreiras reativas permeáveis para remediação de água contaminada por metais. Os resultados mostraram que o vetiver foi uma espécie promissora para uso em fitoextração de metais pesados no solo (menos para o Zn^{2+}); que o agente quelante EDTA foi efetivo para a lixiviação de metais em colunas de solos; que o aguapé foi mais efetivo que o vetiver na fitoextração em água; e que a biomassa de macrófitas mortas foi muito eficiente na biosorção dos metais pesados de interesse, tanto em testes de batelada como em coluna de leito fixo. De acordo com esses estudos, as investigações científicas inicialmente propostas para o site contaminado podem ser confirmadas, e que a utilização dessas técnicas em conjunto com as outras é viável para a remediação da área.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

PHYTOREMEDIATION OF SOIL AND WATER IN AREAS CONTAMINATED BY HEAVY METALS FROM THE PROVISION OF HAZARDOUS WASTE.

Sílvio Roberto de Lucena Tavares

October/2009

Advisor: Cláudio Fernando Mahler

Department: Civil Engineering

The main objective of this work was to verify the potentiality of the phytoremediation technique for heavy metals in soil and water decontamination at levels compatible with Brazilian legislations. The process of decontamination was simulated in a real site with pollutants from an electroplating industry in Rio de Janeiro. Technical remediation solutions were proposed based upon economical and environmental points of view. Several complementary technologies were proposed seeking to offer technical support for the remediation of this polluted area. The specific objective of this work was to evaluate the efficiency of various methods of remediation, such as: phytoextraction of heavy metals in the soil by vetiver grass (*Vetiveria zizanioides*) in the presence or not of EDTA; the phytoremediation potential of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and vetiver grass in a wetland system; and the use of deceased water hyacinth's biomass in reactive permeable barriers to remediate contaminated water with metals. The results showed that: vetiver grass was a promising species in the use of phytoextraction of heavy metals in the soil except for Zn^{2+} ; EDTA was effective in the lixiviation of metals in the soil columns; water hyacinth was more effective than vetiver in relation to water phytoextraction; and the biosorption of heavy metals by biomass of deceased macrophytes were very effective just as much in the batch tests as in the fixed-bed column tests. In agreement with these studies, the scientific research initially proposed for the polluted site can be confirmed, and the use of these techniques in conjunction are feasible for the area's remediation.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA.....	1
1.2. OBJETIVOS DO ESTUDO.....	9
1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	10
CAPÍTULO 2.....	12
REMEDIÇÃO DE SOLOS E ÁGUA CONTAMINADA POR METAIS PESADOS.....	12
2.1. TÉCNICAS DE REMEDIÇÃO.....	12
2.1.1. PUMP AND TREAT.....	14
2.1.2. EXTRAÇÃO DE VAPOR DO SOLO (SVE).....	15
2.1.3. DESSORÇÃO TÉRMICA.....	16
2.1.4. AERAÇÃO <i>in situ</i> (AIR SPARGING).....	17
2.1.5. BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRPs).....	18
2.1.6. INCINERAÇÃO.....	18
2.1.7. SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO.....	19
2.1.8. LAVAGEM DO SOLO.....	20
2.1.9. BIORREMEDIAÇÃO.....	20
2.1.10 FITORREMEDIAÇÃO.....	21
2.1.10.1. MECANISMOS DE FITORREMEDIAÇÃO.....	23
2.1.10.2. VANTAGENS DA FITORREMEDIAÇÃO.....	26
2.1.10.3. DESVANTAGENS DA FITORREMEDIAÇÃO.....	26
2.1.10.4. APLICAÇÕES DE MECANISMOS DA FITORREMEDIAÇÃO.....	27
2.1.10.5. FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS.....	27
2.2. METAIS PESADOS.....	29
2.2.1. DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE METAIS PESADOS.....	29
2.2.2. ORIGEM E TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO.....	30
2.2.3. COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS NO SOLO E FITODISPONIBILIDADE.....	34
2.2.4. ADSORÇÃO NÃO ESPECÍFICA, TROCA IÔNICA OU LIGAÇÃO ELETROSTÁTICA.....	41
2.2.5. ADSORÇÃO ESPECÍFICA.....	42

2.2.6.	PRECIPITAÇÃO E DISSOLUÇÃO.....	44
2.2.7.	CORRELAÇÃO ENTRE OS ATRIBUTOS DO SOLO E DA SOLUÇÃO DO SOLO E RETENÇÃO DE METAIS PESADOS.....	45
2.3.	EXTRATORES QUÍMICOS PARA METAIS PESADOS.....	46
2.3.1.	EXTRATORES SALINOS.....	47
2.3.2.	EXTRATORES QUELANTES.....	47
2.3.3.	EXTRATORES ÁCIDOS.....	47
2.3.4.	EXTRATORES OXIDANTES/REDUTORES.....	48
2.3.5.	EXTRAÇÃO QUÍMICA SELETIVA	48
2.4.	AGENTES QUELANTES E AMENIZANTES.....	48
2.4.1.	AGENTES QUELANTES.....	49
2.4.2.	AGENTES AMENIZANTES.....	51
2.5.	WETLAND.....	52
2.6.	BARREIRA REATIVA.....	56
2.6.1.	PLANTAS AQUÁTICAS.....	56
2.6.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES.....	57
2.7.	EQUILÍBRIO EM LOTE.....	61
2.7.1.	QUANTIFICAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	63
2.7.2.	ISOTERMA DE LANGMUIR.....	65
2.7.3.	ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	66
2.7.4.	ISOTERMA LINEAR.....	67
2.8.	COLUNA EM LEITO FIXO.....	68
2.9.	CAPIM VETIVER.....	72
2.10.	CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA.....	73
CAPÍTULO 3.....		75
MATERIAIS E MÉTODOS.....		75
3.1.	O PROGRAMA EXPERIMENTAL DA PESQUISA.....	75
3.2.	AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA.....	75
3.2.1	ANÁLISES REALIZADAS NO SOLO.....	76
3.2.1.1.	ANÁLISE QUÍMICA.....	76
3.2.1.2.	ANÁLISE FÍSICA.....	77
3.2.1.3.	EXTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS	78

3.2.2.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS.....	80
3.3.	ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM COLUNAS DE SOLO INDUZIDA POR AGENTE QUELANTE.....	81
3.3.1.	MONTAGEM DAS COLUNAS.....	81
3.3.2.	CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO HOT-SPOT.....	84
3.3.3.	ANÁLISES REALIZADAS NO SOLO.....	84
3.3.4.	ANÁLISES REALIZADAS NO PERCOLADO.....	84
3.3.5.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS.....	85
3.4.	FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLO INDUZIDO POR AGENTE QUELANTE UTILIZANDO O CAPIM VETIVER [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	85
3.4.1.	MONTAGEM DO EXPERIMENTO.....	86
3.4.2.	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	91
3.4.3.	ANÁLISES REALIZADAS NO SOLO.....	93
3.4.4.	ANÁLISES REALIZADAS NO TECIDO VEGETAL.....	94
3.4.5.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS.....	94
3.5.	ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE.....	97
3.5.1.	PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTAMINANTES.....	98
3.5.2.	DETERMINAÇÃO DA RAZÃO SOLO : SOLUÇÃO.....	98
3.5.3.	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO.....	100
3.5.4.	ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE PROPRIAMENTE DITO.....	101
3.6.	ENSAIO DE COLUNA EM LEITO FIXO.....	102
3.6.1.	PARÂMETROS PARA DESIGN DE COLUNAS EM LEITO FIXO.....	105
3.7	POTENCIAL DE FITOEXTRAÇÃO DE PLANTAS AQUÁTICAS EM SISTEMA DE WETLAND UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	108
3.7.1.	MONTAGEM DO EXPERIMENTO.....	109
3.7.2.	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL.....	113
3.7.3.	ANÁLISES REALIZADAS NA ÁGUA.....	114
3.7.4.	ANÁLISES REALIZADAS NO TECIDO VEGETAL.....	114
3.7.5.	TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS.....	114
CAPÍTULO 4.....		115

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	115
AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA.....	115
4.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS.....	115
4.2. CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA.....	116
4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS HOT SPOTS.....	120
4.4. RESULTADOS DOS TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO AVALIADOS POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO QUÍMICA.....	123
4.4.1. METAIS BIODIPONÍVEIS.....	123
4.4.2. CONCENTRAÇÃO PSEUDO-TOTAL DE METAIS.....	128
4.4.3. ÍNDICE DE DISPONIBILIDADE DE METAIS.....	132
4.4.4. RESUMO CONCLUSIVO.....	133
CAPÍTULO 5.....	134
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	134
LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM COLUNAS DE SOLO INDUZIDA POR AGENTE QUELANTE.....	134
5.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS.....	134
5.2. ANÁLISE QUÍMICA DOS PERCOLADOS.....	135
5.3. ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO.....	145
5.4. METAIS BIODISPONÍVEIS.....	145
5.5. METAIS PSEUDO-TOTAIS.....	164
CAPÍTULO 6.....	175
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	175
FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLO INDUZIDO POR AGENTE QUELANTE UTILIZANDO O CAPIM VETIVER [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	175
6.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS.....	175
6.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO SOLO ORIGINAL E APÓS A REALIZAÇÃO DA CALAGEM.....	176
6.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO APÓS A CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS DE INTERESSE E APÓS A APLICAÇÃO DO QUELANTE EDTA.....	177
6.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO APÓS O CULTIVO DO CAPIM	

VETIVER DOS METAIS PESADOS DE INTERESSE.....	192
6.5. POTENCIAL FITOEXTRATOR DO CAPIM VETIVER (<i>Vertiveria zizanioides</i> L.).....	224
6.6 RESUMO CONCLUSIVO.....	242
CAPÍTULO 7.....	244
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	244
POTENCIAL DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA POR MEIO DE ADSORÇÃO USANDO BIOMASSA SECA DE PLANTAS AQUÁTICAS COMO ADSORVENTES NATURAIS.....	244
7.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS.....	244
7.2. ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE.....	245
7.2.1. RAZÃO SOLO / CONTAMINANTE.....	245
7.2.2. TEMPO DE EQUILÍBRIO.....	248
7.2.3. ENSAIO DE EQUILIBRIO DE LOTE PROPRIAMENTE DITO.....	250
7.2.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	252
7.4. ENSAIO DE COLUNA DE LEITO FIXO.....	278
CAPÍTULO 8.....	295
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	295
POTENCIAL DE FITOEXTRAÇÃO DE PLANTAS AQUÁTICAS EM SISTEMA DE WETLAND UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA.....	295
8.1 DESCRIÇÃO E OBJETIVOS.....	295
8.2. CONCENTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS NA ÁGUA.....	296
8.3. CONCENTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS DE INTERESSE NAS BIOMASSAS VEGETAIS.....	303
CAPÍTULO 9.....	308
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	308
9.1. CONCLUSÕES.....	308
9.2. SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS.....	310
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	312
APÊNDICE 1.....	339
APÊNDICE 2.....	342
APÊNDICE 3.....	347
APÊNDICE 4.....	360

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.	Esquema da implantação em campo da proposta do GETRES/COPPE/UFRJ das multi-tecnologias para descontaminação do site contaminado.....	8
Figura 2.1.	Sistema de um poço com uma bomba.....	14
Figura 2.2.	Sistema de um poço com duas bombas.....	15
Figura 2.3.	Extração a vácuo.....	16
Figura 2.4.	Aeração <i>in situ</i>	17
Figura 2.5.	Barreiras reativas.....	18
Figura 2.6.	Fluxograma do processo de incineração.....	19
Figura 2.7.	Bioremediação <i>in situ</i>	21
Figura 2.8.	Relação dos custos nos processos de remediação.....	23
Figura 2.9.	Mecanismos utilizados pelas plantas no processo de fitorremediação.....	25
Figura 2.10.	Tipos de interação entre as fases sólida e líquida do solo.....	41
Figura 2.11.	Sistema baseado em macrófitas aquáticas flutuantes (enraizadas ou livres).....	54
Figura 2.12.	Sistema baseado em macrófitas aquáticas submersas.....	54
Figura 2.13.	Sistemas baseados em macrófitas aquáticas emergentes.....	55
Figura 2.14.	Comportamento de algumas isotermas de adsorção.....	64
Figura 2.15.	Modelo de Isoterma de Langmuir.....	65
Figura 2.16.	Modelo de Isoterma Linear.....	68
Figura 2.17.	Representação de uma Curva de Ruptura.....	70
Figura 2.18.	Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.....	71
Figura 2.19.	Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla.....	72
Figura 3.1.	Fotografia do forno microondas utilizado para digestão em sistema fechado.....	79
Figura 3.2.	Fotografia do ICP-Plasma utilizado nas várias determinações iônicas.....	79
Figura 3.3.	Detalhe da montagem das colunas de solo para estudos de agentes quelantes para fins de aumento da disponibilidade de	

	metais pesados na solução e matriz do solo.....	83
Figura 3.4	Detalhe da coleta de amostras de solo nos anéis segmentados..	84
Figura 3.5.	Mudas da espécie [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] cultivadas nos 150 vasos em casa-de-vegetação da Embrapa-Solos (RJ).....	90
Figura 3.6.	Mudas da espécie [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)] após o período de 2 meses de cultivos em casa-de-vegetação da Embrapa-Solos (RJ)	91
Figura 3.7.	Metodologia do ensaio de equilíbrio de lote, adaptado de PALMER & JOHNSON (1991).....	97
Figura 3.8.	Fotografia da mesa agitadora da Embrapa Solos utilizado nos ensaios de batelada.....	100
Figura 3.9.	Fotografia do sistema de coluna de leito fixo da Embrapa Solos....	103
Figura 3.10.	Recipientes de polietileno com a macrófita.....	111
Figura 3.11.	Contaminação dos recipientes de polietileno com os vegetais selecionados.....	112
Figura 4.1.	Perfil do Gleissolo tiomórfico órtico solódico mostrando o aterramento no topo do horizonte A de aproximadamente 130 cm de espessura.....	117
Figura 4.2.	Teores de metais pesados biodisponíveis nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.....	124
Figura 4.3.	Teores de metais pesados pseudo-totais nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.....	129
Figura 5.1.	Concentração do Cu presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	137
Figura 5.2.	Concentração do Mn presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	137
Figura 5.3.	Concentração do Zn presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	138
Figura 5.4.	Concentração do Co presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	138
Figura 5.5.	Concentração do Ni presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	138
Figura 5.6.	Concentração do Cd presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	139
Figura 5.7.	Concentração do Pb presente em cada lixiviado solubilizados nos	

	solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.....	139
Figura 5.8.	Condutividade elétrica determinada em cada lixiviado dos solos das colunas que foram aplicados diferentes doses de EDTA.....	139
Figura 5.9.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cu solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	157
Figura 5.10.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Mn solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	157
Figura 5.11.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Zn solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	157
Figura 5.12.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cr solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	158
Figura 5.13.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Co solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	158
Figura 5.14.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Ni solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	158
Figura 5.15.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cd solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	159
Figura 5.16.	Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Pb solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	159
Figura 5.17.	Concentração Biodisponível do Cu nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	160

- Figura 5.18. Concentração Biodisponível do Mn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores..... 160
- Figura 5.19. Concentração Biodisponível do Zn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores..... 161
- Figura 5.20. Concentração Biodisponível do Cr solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores..... 161
- Figura 5.21. Concentração Biodisponível do Co solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores..... 162
- Figura 5.22. Concentração Biodisponível do Ni solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e

	nos diferentes extratores.....	162
Figura 5.23.	Concentração Biodisponível do Cd solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	163
Figura 5.24.	Concentração Biodisponível do Pb solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	163
Figura 5.25.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cu nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	167
Figura 5.26.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Mn nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	167
Figura 5.27.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Zn nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	167
Figura 5.28.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cr nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	168
Figura 5.29.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Co nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	168
Figura 5.30.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Ni nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	168

Figura 5.31.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cd nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	169
Figura 5.32.	Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Pb nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.....	169
Figura 5.33.	Concentração pseudo-total do Cu nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	170
Figura 5.34.	Concentração pseudo-total do Mn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	170
Figura 5.35.	Concentração pseudo-total do Zn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	171
Figura 5.36.	Concentração pseudo-total do Cr nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	171

Figura 5.37.	Concentração pseudo-total do Co nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	172
Figura 5.38.	Concentração pseudo-total do Ni nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	172
Figura 5.39.	Concentração pseudo-total do Cd nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	173
Figura 5.40.	Concentração pseudo-total do Pb nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.....	173
Figura 6.1	Efeito da aplicação de doses crescentes de Cd ²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.....	184
Figura 6.2	Efeito da aplicação de doses crescentes de Ni ²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações	

	biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.....	185
Figura 6.3	Efeito da aplicação de doses crescentes de Pb^{2+} ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.....	186
Figura 6.4	Efeito da aplicação de doses crescentes de Zn^{2+} ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.....	187
Figura 6.5	Efeito da aplicação de doses crescentes de Cd^{2+} ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.....	188
Figura 6.6	Efeito da aplicação de doses crescentes de Ni^{2+} ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.....	189
Figura 6.7	Efeito da aplicação de doses crescentes de Pb^{2+} ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.....	190
Figura 6.8	Efeito da aplicação de doses crescentes de Zn^{2+} ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.....	191
Figura 6.9	Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Ni^{2+} com e sem o uso do quelante EDTA.....	232
Figura 6.10	Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Cd^{2+} com e sem o uso do quelante EDTA.....	232
Figura 6.11	Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Pb^{2+} com e sem o	

	uso do quelante EDTA.....	233
Figura 6.12	Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Zn^{2+} com e sem o uso do quelante EDTA.....	233
Figura 6.13	Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com o sistema multielementar (MIX) com e sem o uso do quelante EDTA.....	234
Figura 7.1.	Isoterma de adsorção Experimental para o íon Zn^{2+} (monoelementar).....	253
Figura 7.2.	Isoterma de adsorção Linear para o íon Zn^{2+} (monoelementar).....	253
Figura 7.3.	Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Zn^{2+} (monoelementar).....	254
Figura 7.4.	Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Zn^{2+} (monoelementar).....	254
Figura 7.5.	Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Zn^{2+} (monoelementar).....	255
Figura 7.6.	Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Zn^{2+} (monoelementar).....	255
Figura 7.7.	Isoterma de adsorção Experimental para o íon Ni^{2+} (monoelementar).....	256
Figura 7.8.	Isoterma de adsorção Linear para o íon Ni^{2+} (monoelementar).....	256
Figura 7.9.	Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Ni^{2+} (monoelementar).....	257
Figura 7.10.	Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Ni^{2+} (monoelementar).....	257
Figura 7.11.	Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Ni^{2+} (monoelementar).....	258
Figura 7.12.	Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Ni^{2+} (monoelementar).....	258
Figura 7.13.	Isoterma de adsorção Experimental para o íon Cd^{2+} (monoelementar).....	259
Figura 7.14.	Isoterma de adsorção Linear para o íon Cd^{2+} (monoelementar).....	259
Figura 7.15.	Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Cd^{2+}	

	(monoelementar).....	260
Figura 7.16.	Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Cd ²⁺ (monoelementar).....	260
Figura 7.17.	Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Cd ²⁺ (monoelementar).....	261
Figura 7.18.	Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Cd ²⁺ (monoelementar).....	261
Figura 7.19.	Isoterma de adsorção Experimental para o MIX(multielementar)....	262
Figura 7.20.	Isoterma de adsorção Linear para o MIX(multielementar).....	262
Figura 7.21.	Isoterma de adsorção de Langmuir para o MIX (multielementar)....	263
Figura 7.22.	Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o MIX (multielementar).....	263
Figura 7.23.	Isoterma de adsorção de Freundlich para MIX (multielementar).....	264
Figura 7.24.	Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para MIX (multielementar).....	264
Figura 7.25.	Curva de passagem resultante da percolação de Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	284
Figura 7.26.	Curva de ruptura para o Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	284
Figura 7.27.	Curva de passagem resultante da percolação de Cd monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	285
Figura 7.28.	Curva de ruptura para o Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	285
Figura 7.29.	Curva de passagem resultante da percolação de Zn monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	286
Figura 7.30.	Curva de ruptura para o Zn monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	286
Figura 7.31.	Curva de passagem resultante da percolação de Pb monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	287
Figura 7.32.	Curva de ruptura para o Pb monoelementar na coluna composta	

	de biomassa de macrofila seca.....	287
Figura 7.33.	Curva de passagem resultante da percolação de Ni multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	288
Figura 7.34.	Curva de ruptura para o Ni multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	288
Figura 7.35.	Curva de passagem resultante da percolação de Cd multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	289
Figura 7.36.	Curva de ruptura para o Cd multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	289
Figura 7.37.	Curva de passagem resultante da percolação de Zn multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	290
Figura 7.38.	Curva de ruptura para o Zn multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	290
Figura 7.39.	Curva de passagem resultante da percolação de Ni, Cd, Pb e Zn (em conjunto) multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	291
Figura 7.40.	Curva de ruptura para o Ni, Cd, Pb e Zn (em conjunto) multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.....	291
Figura 8.1.	Concentração na água de Cd ²⁺ na concentração inicial de 10X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	299
Figura 8.2.	Concentração na água de Cd ²⁺ na concentração inicial de 20X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	299
Figura 8.3.	Concentração na água de Cd ²⁺ na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	299
Figura 8.4.	Concentração na água de Ni ²⁺ na concentração inicial de 10X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	300

Figura 8.5.	Concentração na água de Ni ²⁺ na concentração inicial de 20X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	300
Figura 8.6.	Concentração na água de Ni ²⁺ na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	300
Figura 8.7.	Concentração na água de Pb ²⁺ na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	301
Figura 8.8.	Concentração na água de Zn ²⁺ na concentração inicial de 0,0X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	301
Figura 8.9.	Concentração na água de Zn ²⁺ na concentração inicial de 10X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	301
Figura 8.10.	Concentração na água de Zn ²⁺ na concentração inicial de 20X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	302
Figura 8.11.	Concentração na água de Zn ²⁺ na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.....	302
Figura 8.12.	Concentração de Cd ²⁺ na biomassa vegetal da macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> Nash (A) e do capim <i>Vetiveria zizanioides</i> L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.....	306
Figura 8.13.	Concentração de Ni ²⁺ na biomassa vegetal da macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> Nash (A) e do capim <i>Vetiveria zizanioides</i> L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema	

	multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.....	306
Figura 8.14.	Concentração de Pb^{2+} na biomassa vegetal da macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> Nash (A) e do capim <i>Vetiveria zizanioides</i> L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.....	307
Figura 8.15.	Concentração de Zn^{2+} na biomassa vegetal da macrófita <i>Eichhornia crassipes</i> Nash (A) e do capim <i>Vetiveria zizanioides</i> L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.....	307
Figura A.1.1	Fotografia do Fotômetro de Chama utilizado para a determinações iônicas.....	340
Figura A.1.2	Fotografia do Destilador utilizado na análise de determinação do teor de nitrogênio.....	340
Figura A.4.1	Valores de pHs nos tratamentos com Cd^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 0,05 $mg.L^{-1}$ (B), 0,1 $mg.L^{-1}$ (C) e 0,2 $mg.L^{-1}$ (D).....	362
Figura A.4.2	Valores de pHs nos tratamentos com Ni^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 0,2 $mg.L^{-1}$ (B), 0,4 $mg.L^{-1}$ (C) e 0,8 $mg.L^{-1}$ (D).....	363
Figura A.4.3	Valores de pHs nos tratamentos com Pb^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 0,1 $mg.L^{-1}$ (B), 0,2 $mg.L^{-1}$ (C) e 0,4 $mg.L^{-1}$ (D).....	364
Figura A.4.4	Valores de pHs nos tratamentos com Zn^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 50 $mg.L^{-1}$ (B), 100 $mg.L^{-1}$ (C) e 200 $mg.L^{-1}$ (D).....	365
Figura A.4.5	Valores de C.E nos tratamentos com Cd^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 0,05 $mg.L^{-1}$ (B), 0,1 $mg.L^{-1}$ (C) e 0,2 $mg.L^{-1}$ (D).....	366
Figura A.4.6	Valores de C.E nos tratamentos com Ni^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 0,2 $mg.L^{-1}$ (B), 0,4 $mg.L^{-1}$ (C) e 0,8 $mg.L^{-1}$ (D).	367
Figura A.4.7	Valores de C.E. nos tratamentos com Pb^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$ (A), 0,1 $mg.L^{-1}$ (B), 0,2 $mg.L^{-1}$ (C) e 0,4 $mg.L^{-1}$ (D).....	368
Figura A.4.8	Valores de C.E nos tratamentos com Zn^{2+} nos níveis 0,0 $mg.L^{-1}$	

(A), 50 mg.L⁻¹ (B), 100 mg.L⁻¹ (C) e 200 mg.L⁻¹ (D)..... 369

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1.	Valores despendidos no mercado mundial referente à fitorremediação durante o ano de 1999 em diversos países.....	22
Tabela 2.2.	Custo da fitorremediação comparado com outras tecnologias.....	23
Tabela 2.3.	Composição química das rochas ígneas em mg.kg^{-1}	33
Tabela 2.4.	Minerais Metálicos mais comuns e os associados.....	34
Tabela 2.5.	Elementos e faixas de teores encontrados nos minerais formadores de rochas.....	34
Tabela 2.6.	Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traços...	38
Tabela 2.7.	Estados de oxidação representativos e especiação de elementos-traço na solução do solo.....	39
Tabela 2.8.	Formas redox ativas de elementos-traço na solução do solo.....	40
Tabela 2.9.	Possíveis controladores da solubilidade de elementos-traço na solução do solo.....	40
Tabela 2.10.	Exemplos de bioacumulação de metais.....	59
Tabela 2.11.	Propriedades da biomassa das plantas aquáticas (Granulometria < 0,59mm).....	60
Tabela 2.12.	Valores de sorção de metais pesados em diferentes efluentes industriais.....	61
Tabela 3.1.	Análises químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico original antes da aplicação do corretivo de acidez de solo.....	87
Tabela 3.2.	Análise dos metais pesados de interesse por diferentes extratores químicos no Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico original antes da aplicação do corretivo de acidez de solo.....	88
Tabela 3.3.	Análises químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico após da aplicação do corretivo de acidez de solo.....	88
Tabela 3.4.	Quantidade de Metais Pesados aplicados em cada tratamento.....	89
Tabela 3.5.	Delineamento experimental utilizado na experimentação.....	92
Tabela 3.6.	Massa em gramas utilizadas nos tubos Falcons.....	99
Tabela 3.7.	Parâmetros físico-químicos mensurados do corpo hídrico no qual foram coletadas as macrófitas utilizadas na experimentação.....	110
Tabela 3.8.	Concentração dos metais na solução nutritiva utilizada na	

	experimentação.....	111
Tabela 3.9.	Quantidade da solução estoque aplicada em cada tratamento.....	113
Tabela 4.1.	Classificação morfológica do perfil : Gleissolo tiomórfico órtico solódico.....	118
Tabela 4.2.	Análises Físicas e Químicas do solo do site investigado classificado como: Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.....	119
Tabela 4.3.	Propriedades físicas dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado utilizado neste estudo de caso.....	122
Tabela 4.4.	Propriedades químicas para fins de fertilidade dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado utilizado neste estudo de caso.....	122
Tabela 4.5.	Coeficientes de Correlação Linear Simples para os teores de cada metal pesado entre métodos biodisponíveis DTPA, Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3) e totais Água Régia (AR), EPA 3051 e EPA 3052 Modificado.....	131
Tabela 4.6.	Índice de Disponibilidade dos metais pesados de interesse determinados entre as maiores concentrações encontradas (independente dos extratores) nas frações biodisponíveis e pseudo-totais ((Biodisponível / Pseudo-total) X 100).....	133
Tabela 5.1.	Volume lixiviado a cada coleta nas colunas de solo.....	135
Tabela 5.2.	Análise de variância dos metais pesados de interesse ambiental e condutividade elétrica nos percolados em 3 doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹) e 5 coletas ao longo da experimentação.....	137
Tabela 5.3.	Quantidade dos metais pesados de interesse ambiental em mg, obtida em cada lixiviação (média de 3 determinações) em função do aumento das doses do quelante EDTA.....	141
Tabela 5.4.	Porcentagem da quantidade média dos metais pesados de interesse ambiental lixiviados em relação à quantidade inicial antes dos tratamentos com o quelante EDTA.....	142
Tabela 5.5.	Análise de fertilidade de rotina dos solos das colunas nas diferentes doses do agente quelante EDTA.....	147
Tabela 5.6.	Análise de variância dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15;	

	15-20; 20-25 e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).....	148
Tabela 5.7.	Médias dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).....	150
Tabela 5.8.	Coefficientes de correlação linear simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos biodisponíveis (DTPA, Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M-3)) e teores pseudo-totais (Água Régia (AR), EPA 3051 e EPA 3052 Modificado).....	153
Tabela 5.9.	Análise de variância dos teores pseudo-totais dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg ⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3052 modificado).....	165
Tabela 5.10.	Médias dos teores pseudo-totais dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA, com 7 diferentes profundidades e 3 diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).....	166
Tabela 6.1	Efeito da aplicação de doses crescentes de metais pesados ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.....	183
Tabela 6.2	Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Cd ²⁺ após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	193
Tabela 6.3	Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Ni ²⁺ após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	194

Tabela 6.4	Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Pb^{2+} após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	195
Tabela 6.5	Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Zn^{2+} após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	196
Tabela 6.6	Análise de variância dos diferentes extratores para a determinação de teores biodisponíveis de metais pesados após o plantio do capim vetiver. Tabela de ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	199
Tabela 6.7	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Cd^{2+} nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	200
Tabela 6.8	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Ni^{2+} nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	201
Tabela 6.9	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Pb^{2+} nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	202
Tabela 6.10	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Zn^{2+} nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	203

Tabela 6.11	Análise de variância dos diferentes extratores para a determinação de teores pseudo-totais de metais pesados após o plantio da capim vetiver. Tabela de ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	205
Tabela 6.12	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Cd ²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores pseudo-totais após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	206
Tabela 6.13	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Pb ²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores pseudo-totais após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	207
Tabela 6.14	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Zn ²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores pseudo-totais após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.....	208
Tabela 6.15	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Cd ²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	214
Tabela 6.16	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Ni ²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	215
Tabela 6.17	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Pb ²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	216

Tabela 6.18	Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Zn ²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	217
Tabela 6.19	Coeficientes de correlações lineares simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos Água Régia AR, EPA 3051 e EPA 3052 Modificado após a colheita do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	218
Tabela 6.20	Coeficientes de correlações lineares simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 após a colheita do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	218
Tabela 6.21	Coeficientes de correlações lineares simples para a determinação entre os teores de Cd, Ni, Pb e Zn obtidos pelos extratores químicos DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 e os teores na parte aérea e raiz do capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.) cultivado em solo com e sem a aplicação de EDTA e com doses crescentes de contaminação desses metais pesados.....	219
Tabela 6.22	Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas concentrações de metais da Massa Seca da Parte Aérea do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	220
Tabela 6.23	Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas concentrações de metais da Massa Seca das Raízes do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	221
Tabela 6.24	Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas	

	quantidades de metais da Massa Seca da Parte Aérea do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	222
Tabela 6.25	Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas quantidades de metais da Massa Seca das Raízes do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.....	223
Tabela 6.26	Índice de Translocação (IT) dos metais pesados de interesse no capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	235
Tabela 6.27	Índice de bioconcentração (IB) dos metais pesados de interesse no capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	236
Tabela 6.28	Fator de Transferência (F) dos metais pesados de interesse no capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.).....	237
Tabela 6.29	Índice de translocação, fator de transferência, eficiência dos tratamentos em remover os metais pesados de interesse e o tempo necessário para remediar o solo, usando o capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.) como espécie fitoextratora. Simulação realizada nos níveis de contaminação máxima em cada metal de interesse na experimentação.....	238
Tabela 6.30	Índice de translocação, fator de transferência, eficiência dos tratamentos em remover os metais pesados de interesse e o tempo necessário para remediar o solo, usando o capim vetiver (<i>Vetiveria zizanioides</i> L.) como espécie fitoextratora. Simulação realizada nos níveis de contaminação máxima em cada metal de interesse na experimentação, utilizando a massa seca da parte aérea esperada a cada corte realizada em campo a cada 3 meses.....	239
Tabela 7.1.	Seleção da proporção biosorvente (macrófitas)/solução dos contaminantes isolados (monoelementar) e em conjunto (multielementar).....	247
Tabela 7.2.	Determinação do tempo de equilíbrio para as soluções	

	contaminantes isoladas (monoelementar) e em conjunto (multielementar).....	249
Tabela 7.3.	Valores de concentração e percentual de adsorção na biomassa de macrófitas para as soluções contaminantes isoladas (monoelementar) e em conjunto (multielementar).....	251
Tabela 7.4.	Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação de <i>Potamogeton lucens</i> nas formas hydrogenada e não hydrogenada com uma solução de cobre (5 g.L ⁻¹ de biossorvente e 30 minutos de agitação).....	266
Tabela 7.5.	Relação estequiométrica entre o número de mols de H ⁺ liberados para a solução e o número de mols de metais sorvidos pela biomassa na forma hydrogenada.....	267
Tabela 7.6.	Capacidade de troca iônica da biomassa das plantas <i>Potamogeton lucens</i> , <i>Salvinia herzogii</i> e <i>Eichornia crassipes</i> para diferentes cátions em pH 5,5 (+/- 0,2).....	267
Tabela 7.7.	Coefficientes de seletividade de sorção de cátions pela biomassa de <i>Potamogeton lucens</i>	268
Tabela 7.8.	Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos nos ensaios de bateladas para os diferentes metais de interesse em sistema monoelementar e multielementar.....	270
Tabela 7.9.	Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Fator de Separação (R _L) do ensaio de batelada para os metais pesados de interesse.....	273
Tabela 7.10.	Valores limites do Fator de Separação (R _L) para o comportamento do processo de adsorção.....	273
Tabela 7.11.	Comparação da capacidade de adsorção dos íons Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ e Zn ²⁺ com alguns resíduos agrícolas, carvão ativado e biomassa de macrófitas secas em sistema de batelada.....	275
Tabela 7.12.	Resultados de biossorção dos íons Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ e Zn ²⁺ obtidos por bactérias, actinomicetos, microalgas, leveduras, fungos, subprodutos industriais e macrófitas aquáticas vivas.....	276
Tabela 7.13.	Parâmetros físicos do adsorvente e do sistema de coluna de leito fixo.....	279

Tabela 7.14.	Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Concentração Iônica nos sistemas mono e multielementar do ensaio de Coluna de Leito Fixo para os metais pesados de interesse.....	283
Tabela 7.15.	Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: Soluções monoelementares e multielementares de Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Zn ²⁺ em concentrações médias de 100 mg.L ⁻¹ e pH inicial médio de 6,5, altura do leito de 27 cm e temperatura ambiente de 25° (± 2°C).....	292
Tabela 7.16.	Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: Soluções monoelementares e multielementares de Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ e Zn ²⁺ em concentrações médias de 100 mg.L ⁻¹ e pH inicial médio de 6,5, altura do leito de 27 cm e temperatura ambiente de 25° (± 2°C).....	292
Tabela 7.17.	Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementares e multielementares nos ensaios de batelada e coluna de leito fixo.....	293
Tabela 7.18.	Comparação da capacidade de adsorção dos íons Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ e Zn ²⁺ com alguns resíduos agrícolas, carvão ativado e biomassa de macrófitas secas em sistema de Coluna de Leito Fixo.....	294
Tabela 8.1	Análise de variância dos metais pesados de interesse remanescentes na água após decorridos 8 dias de experimentação.....	296
Tabela 8.2	Análise de variância das concentrações de metais pesados presentes na biomassa vegetal do aguapé e do vetiver após a coleta das plantas sucedidos 8 dias de experimentação em solução contendo níveis crescentes desses.....	303
Tabela A.1.1	Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.....	341
Tabela A.2.1.	Teores de metais pesados biodisponíveis nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.....	343
Tabela A.2.2.	Teores pseudo-totais de metais pesados nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.....	344

Tabela A.2.3.	Teores de metais pesados biodisponíveis nos horizontes Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.....	345
Tabela A.2.4.	Teores de metais pesados pseudo-totais nos horizontes Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.....	346
Tabela A.3.1.	Descrição pedológica do LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO.....	348
Tabela A.3.2.	Valores de pH determinados no Latossolo Amarelo após a sua contaminação por metais pesados e após a aplicação do quelante EDTA.....	352
Tabela A.3.3.	Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Cd^{2+} , aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	353
Tabela A.3.4.	Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Ni^{2+} , aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	353
Tabela A.3.5.	Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Pb^{2+} , aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	354
Tabela A.3.6.	Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Zn^{2+} , aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	354
Tabela A.3.7.	Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com o MIX ($Cd^{2+} + Pb^{2+} + Ni^{2+} + Zn^{2+}$), aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [<i>Vetiveria zizanioides</i> (L.)].....	355
Tabela A.3.8.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Cd nas doses com e sem EDTA.....	356
Tabela A.3.9.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Ni nas doses com e sem EDTA.....	356
Tabela A.3.10.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Pb nas doses com e sem EDTA.....	357
Tabela A.3.11.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Zn nas doses com e sem EDTA....	357
Tabela A.3.12.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das	

	plantas no tratamento com Cd nas doses com e sem EDTA.....	358
Tabela A.3.13.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Ni nas doses com e sem EDTA.....	358
Tabela A.3.14.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Pb nas doses com e sem EDTA.....	359
Tabela A.3.15.	Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Zn nas doses com e sem EDTA.....	359
Tabela A.4.1	Análise de Variância dos metais pesados no pH.....	361
Tabela A.4.2	Análise de Variância dos metais pesados na C.E.....	361
Tabela A.4.3	Regressão da concentração de Cd ²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.....	370
Tabela A.4.4	Regressão da concentração de Ni ²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.....	370
Tabela A.4.5	Regressão da concentração de Pb ²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.....	371
Tabela A.4.6	Regressão da concentração de Zn ²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.....	371

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 2.1	Cálculo da quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [MM ⁻¹].	62
Equação 2.2	Isoterma de Langmuir.	66
Equação 2.3	Isoterma de Freundlich.	67
Equação 2.4	Isoterma Linear.	67
Equação 3.1	Índice de translocação (IT).	95
Equação 3.2	Fator de transferência (F).	95
Equação 3.3	Eficiência (%) da remoção dos metais pesados de interesse.	96
Equação 3.4	Tempo necessário para a remoção dos níveis de metais pesados permitidos pela legislação vigente.	96
Equação 3.5	Coeficiente de fitoextração.	96
Equação 3.6	Variação em percentual da quantidade adsorvida pelo solo.	99
Equação 3.7	Tempo de equilíbrio.	101
Equação 3.8	Valor da concentração de soluto na fase sólida (C _s).	101
Equação 3.9	Capacidade total de adsorção do metal (mg/g).	104
Equação 3.10	Densidade de empacotamento do leito (ρ _E).	105
Equação 3.11	Porosidade do leito.	106
Equação 3.12	Tempo que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna.	106
Equação 3.13	Tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna.	106
Equação 3.14	Razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U).	107
Equação 3.15	Tempo necessário para a formação da ZAP.	107
Equação 3.16	Capacidade fracional do adsorvente.	107
Equação 3.17	Percentual de saturação da coluna.	108
Equação 3.18	Capacidade máxima de remoção dos metais na coluna.	108
Equação 7.1	Valor de R _L .	273

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

C	Concentração da espécie química em solução [ML^{-3}]
C_1	Concentração da solução no tempo (mg/L)
C_2	Concentração da solução depois de 1, 24, 48 e 72 horas (mg/L)
V	Velocidade linear média [LT^{-1}]
V_a	Velocidade linear de advecção [LT^{-1}]
S	Quantidade do soluto adsorvida/ unidade de massa de solo [MM^{-1}]
μ	Coefficiente de viscosidade dinâmica do fluído [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$]
q_e	Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg de metal/ g de biossorvente).
q_t	Quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg de metal/ g de biossorvente).
K_1	Constante da reação pseudo-primeira ordem (1/min).
K_2	Constante da reação de pseudo-segunda ordem (g/mg min)
K_f	Constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do solo.
q_e	Quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg de metal/ g de biossorvente).
q_t	Quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg de metal/ g de biossorvente).
K_1	Constante da reação pseudo-primeira ordem (1/min).
K_2	Constante da reação de pseudo-segunda ordem (g/mg min)
K_f	Constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do solo.
X	Distância na direção do fluxo [L]
t	Tempo [T]
ρ	Massa específica aparente seca do solo [ML^{-3}]
γ_s	Massa específica dos sólidos [ML^{-3}]
γ_n	Massa específica aparente do solo [ML^{-3}]
η	Porosidade do solo

\bar{v}	Velocidade média da água subterrânea [LT ⁻¹]
k	Condutividade [LT ⁻²]
i	Gradiente hidráulico [LL ⁻¹]
d	Dimensão representativa de comprimento para o meio poroso
D_h	Coefficiente de dispersão hidrodinâmica da espécie química [L ² T ⁻¹]
D_e	Coefficiente de difusão molecular da espécie em meio poroso [L ² T ⁻¹]
D_m	Coefficiente de dispersão mecânica [L ² T ⁻¹]
α_L	Coefficiente de dispersividade longitudinal [L]
α_T	Coefficiente de dispersividade transversal [L]
W	Coefficiente de tortuosidade ($W < 1$)
D_o	Coefficiente de difusão na solução [L ² T ⁻¹]
P_e	Número de Peclet
d_g	Diâmetro médio dos grãos [L]
x/m	Quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [MM ⁻¹]
C_{eq}	Concentração de equilíbrio na solução [ML ⁻³]
N	Constante relacionada a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio.
M	Constante, quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [MM ⁻¹]
K_L	Constante relacionada com a energia de adsorção [L ³ M ⁻¹]
K_d	Coefficiente de partição ou distribuição [L ³ M ⁻¹]
R_d	Fator de Retardamento
v_c	Taxa média de migração do centro de massa de uma espécie química [LT ⁻¹]
IP σ	Índice de plasticidade
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de plasticidade
m	Massa de solo seca adicionado ao recipiente [M]
V	Volume de solução adicionado ao recipiente [L]
C_o	Concentração da solução (determinada analiticamente) antes do contato com o solo [ML ⁻³]

%A	Variação em percentual da quantidade adsorvida pelo solo
% D	Variação em percentagem da concentração da solução em branco
R^2	Coefficiente de correlação
b	Constante de Langmuir (L/mg metal)
Q_{\max}	Capacidade máxima de adsorção (mg de metal/ g de bioissorvente)
R_L	Fator de Separação
q_i	Capacidade de adsorção em mono-sistema (mg metal/ g bioissorvente)
P	Constante de Freundlich (L/mg metal)
$1/n$	Constante relacionada a intensidade de adsorção
ZTM	Zona de transferência de massa
PR	Ponto de ruptura
PE	Ponto de exaustão ou saturação
ρ_{ap}	Densidade aparente do adsorvente (g/cm^3)
V_{ap}	Volume aparente (cm^3)
ρ_E	Densidade de empacotamento do leito adsorvente (g/cm^3)
M_L	Massa total do leito de partículas dentro da coluna (g)
V_L	Volume total (interno) da coluna vazia (cm^3)
ε	Porosidade do leito adsorvente
C_x	Concentração de exaustão (mg/g)
C_b	Concentração de ruptura (mg/g)
ZAP	Zona de adsorção primária
t_x	Tempo total para o estabelecimento da ZAP (min)
F_m	Vazão volumétrica (mL/min)
V_x	Vazão de exaustão
V_b	Volume de ruptura (mL)
t_σ	Tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min)
t_f	Tempo para a formação da ZAP (min)
f	Capacidade fracional do adsorvente
σ	Comprimento da ZAP (cm)

D	Profundidade do Leito
%S	Percentual de saturação da coluna
m_s	Massa do adsorvente em gramas
$Q_{e(\text{exp})}$	Capacidade de adsorção experimental (mg/g)
$Q_{e(\text{cal})}$	Capacidade de adsorção teórica (mg/g)
IT (%)	Índice de translocação
QPA	Quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg.vaso ⁻¹
QAR	Quantidade acumulada dos elementos na parte aérea + raiz, em mg.vaso ⁻¹
F	Fator de transferência
CPA	Concentração dos elementos na parte aérea, em mg.kg ⁻¹
CSR	Concentração dos elementos no sistema radicular, em mg.kg ⁻¹
CT	Concentração dos elementos total no solo (USEPA 3051), em mg.kg ⁻¹
Eficiência (%)	Eficiência na remoção dos elementos
QPA	Quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg.vaso ⁻¹
QR	Quantidade acumulada dos elementos a ser extraído, em mg.vaso ⁻¹
R	Porcentagem dos elementos a ser removidos do solo, em %
NC	número de ciclos da cultura por ano
CE	Coefficiente de fitoextração
CMMSV	Concentração do metal na matéria seca vegetal, em g
CMMSS	Concentração do metal na matéria seca do solo, em g
d_L	Diâmetro interno da coluna (cm)
L	Comprimento da coluna (cm)
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
CNPS	Centro Nacional de Pesquisa do Solo
LASP	Laboratório de Análise de Água, Solo e Planta
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
EDTA	Ácido Etileno-diemino-tetra-acético
USEPA	United States Environmental Protection Agency
L.D	Limite de Detecção
DTPA	Ácido Dietilenotriamino Pentacético
ICP-OES	Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido
EPA	Environmental Protection Agency
C.E.	Condutividade Elétrica

CTC	Capacidade de Troca de Cátions
Valor S	Soma de bases

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. RELEVÂNCIA DO TEMA

A crescente degradação ambiental verificada principalmente nas últimas três décadas, decorrente em grande parte da utilização indiscriminada e não sustentável dos recursos naturais e pela geração e descarte inadequado dos resíduos gerados, tem mostrado que as ações para reverter esse quadro demandam o trabalho conjunto de equipes multidisciplinar dada a complexidade das interações entre as causas e os efeitos que provocaram tal situação. Coincidentemente neste mesmo período, os indicadores do estado de conservação do meio ambiente têm dado sinais preocupantes em várias partes do mundo, apesar de mais de trinta anos de políticas ambientais não têm sido capazes de evitar a contínua perda de biodiversidade, a degradação da qualidade das águas e do solo e o acúmulo de poluentes na atmosfera.

O conceito de degradação tem sido geralmente associado aos efeitos ambientais considerados negativos ou adversos e que decorrem principalmente de atividades ou intervenções humanas. Raramente o termo se aplica às alterações decorrentes de fenômenos ou processos naturais. O conceito tem variado segundo a atividade em que esses efeitos são gerados, bem como em função do campo do conhecimento humano em que são identificados e avaliados. De acordo com o uso atribuído ao solo, a definição de degradação pode variar dependendo da área profissional envolvida.

Várias atividades antropogênicas são causadoras de degradação ambiental e entre elas podemos destacar as atividades industriais, principalmente através da geração de resíduos inerentes a estas atividades que contaminam o solo, os recursos hídricos e o ar, resultando na contaminação ambiental destes compartimentos. Quando as áreas de descarte destes resíduos é o solo e esse compartimento sofre dano ambiental significativo que o impede de assumir suas funções naturais ou legalmente garantidas, as mesmas são conceituadas como Áreas Contaminadas (ACs), que segundo o Manual de

Gerenciamento de Áreas Contaminadas (CETESB, 2001), são sítios onde há comprovadamente poluição causada por quaisquer substância ou resíduo que nela tenham sido depositados, acumulados, armazenados, enterrados ou infiltrados, e que determina impactos negativos sobre os bens a proteger, que são: a saúde e o bem-estar da população; a fauna e a flora; a qualidade do solo, das águas e do ar; interesses de proteção à natureza e a paisagem; o ordenamento territorial e planejamento regional e urbano; e segurança e ordem pública.

Uma vez levantada a suspeita que uma área possa estar contaminada, alguns instrumentos de gestão vêm sendo empregados no sentido de identificação e recuperação dessas áreas, através do Gerenciamento de Áreas Contaminadas (GAC), que visa minimizar os riscos a que estão sujeitos a população e o meio ambiente, em virtude da existência das mesmas, por meio de um conjunto de medidas que assegurem o conhecimento das características dessas áreas e dos impactos por elas causados, proporcionando os instrumentos necessários à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas (CETESB, 2001).

O Gerenciamento de Áreas Contaminadas baseia-se em uma estratégia constituída por etapas seqüenciais, em que a informação obtida em cada etapa é a base para a execução da etapa posterior. Desta forma o GAC é dividido em dois processos (Identificação e Recuperação) das ACs. O processo de identificação de áreas contaminadas tem como objetivo principal a localização das áreas contaminadas, e é constituído por quatro etapas: definição da região de interesse; identificação de áreas potencialmente contaminadas; avaliação preliminar e investigação confirmatória. O processo de recuperação de áreas contaminadas tem como objetivo principal a adoção de medidas corretivas nessas áreas que possibilitem recuperá-las para um uso compatível com as metas estabelecidas a ser atingidas após a intervenção, adotando-se dessa forma o princípio da “aptidão para o uso”. Esse processo é constituído por seis etapas: investigação detalhada; avaliação de risco; investigação para remediação; projeto de remediação; remediação e monitoramento (CETESB, 2001).

Atualmente são diversas as técnicas propostas para remediação de áreas contaminadas (solos, sedimentos, recursos hídricos, atmosfera, etc.). Essas tecnologias de remediação são muito variáveis, conforme a matriz contaminada, a natureza do contaminante, o nível de contaminação e a disponibilidade de recursos. A análise atual do estado-da-arte das técnicas de remediação nota o crescente uso nos países desenvolvidos e no Brasil de tecnologias *in-situ*, que levam a redução nos custos de

instalação, operação e monitoramento, pois o padrão evolutivo das tecnologias de remediação, vem focalizando em soluções cada vez mais menos invasivas. Dentre essas novas tecnologias que estão sendo investigadas, a fitorremediação que é a tecnologia que faz uso de plantas e seus microrganismos associados, visando o tratamento *in situ* de solos contaminados. É uma tecnologia emergente com muito potencial para a limpeza eficaz e barata de uma larga escala de poluentes orgânicos e inorgânicos. Vale salientar que o Brasil apresenta a existência de condições climáticas e ambientais francamente favoráveis ao desenvolvimento da técnica em praticamente todo o território nacional.

Segundo a ANBio (Associação Nacional de Biosegurança), existem no Brasil cerca de 20.000 sítios contaminados, incluindo resíduos domésticos, industriais e hospitalares, que requerem ações de remediação. Segundo os estudos dessa associação, as atividades industriais que mais contribuem para a degradação ambiental no Brasil são empresas de petróleo (exploração, refino e comercialização), extração e beneficiamento de minérios, produção de cimento e artefatos, desdobramento de madeira, indústrias automotivas e periféricas, hospitais e estabelecimentos de saúde. Estes estudos apontam também que 97% das cidades brasileiras dispõem seus resíduos de forma inadequada, aumentando o número de sítios que requerem ações de remediação.

No estado do Rio de Janeiro o cenário também é muito preocupante, pois os resíduos gerados pelas atividades das indústrias fluminenses vêm contribuindo para o aumento dos níveis de muitos poluentes no ambiente, principalmente de metais pesados no solo, rios, e o mar de várias regiões do estado. Dados levantados pela CPRM (Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais) indicam níveis de chumbo, cádmio, alumínio, arsênio, cobre e zinco, nos rios Paraíba do Sul e Guandu, acima dos limites tolerados. Além da contaminação também na Baía de Sepetiba e na Baía da Guanabara.

Uma indústria sediada no estado do Rio de Janeiro estocou indevidamente em duas áreas adjacentes a seu parque fabril, durante alguns anos, resíduos sólidos, semi-sólidos e líquidos em tambores metálicos de 200 (duzentos) litros peletizados, contendo resíduos denominados químicos, e que com o passar do tempo estes recipientes foram se deteriorando pela ação das intempéries, causando o derramamento de seu conteúdo no solo. Estes resíduos derramados no solo também sofreram ações de intempéries aumentando o potencial de lixiviação dos mesmos e conseqüentemente aumentou a pluma de contaminação do subsolo por estes resíduos.

Diante deste fato, esta empresa foi autuada pelo órgão ambiental do estado e foi obrigada a incorporar alguns instrumentos de gestão de Gerenciamento de Áreas

Contaminadas no sentido de estabelecer políticas corretivas para os solos e águas contaminados em sua unidade fabril. Visando atingir estes objetivos, uma empresa de consultoria foi contratada para realizar serviços de avaliação de áreas, incluindo levantamento de informações, estudos preliminares, serviços de engenharia para construção de poços de monitoramento, realização de análises de solo, subsolo e águas subterrâneas.

Na avaliação preliminar (1º nível), foi constatado evidências que levaram a suspeitar que as áreas avaliadas pudessem estar possivelmente contaminadas e para uma melhor avaliação das áreas foi necessário realizar estudos de avaliação confirmatória de 2º nível.

A avaliação confirmatória (2º nível) teve como finalidade o estudo do solo e subsolo das áreas potencialmente contaminadas por disposição de resíduos químicos utilizadas nas unidades fabris desta indústria, que foram delimitadas e referenciadas previamente com a contratante, com o intuito de caracterizar e quantificar os parâmetros físico-químicos, propondo tratamento e/ou remediação das áreas efetivamente contaminadas.

Na avaliação confirmatória de (2º Nível), em função dos resultados obtidos, ficou comprovada a contaminação das áreas, por isso, se faz necessário à realização de um diagnóstico detalhado sobre o lençol freático que foi estudado com uma avaliação confirmatória de 3º Nível.

Na realização da Avaliação Confirmatória de 3º Nível ficou evidenciada a contaminação do aquífero freático, por apresentar parâmetros, cujos valores quantitativos ultrapassam os valores orientadores de intervenção industrial de águas subterrâneas da CETESB.

A partir dos resultados e confrontação com os valores de intervenção estabelecidos pela CETESB para alguns metais pesados no solo e no aquífero subterrâneo, conclui-se que as áreas investigadas da indústria estavam classificadas como Áreas Contaminadas (AC) e três opções de intervenções visando a remediação das áreas foram propostas para a empresa cliente:

OPÇÃO 1:

Manutenção do solo contaminado no local, adotando para isto a técnica de aterro industrial, que consiste na elaboração de um projeto técnico e a sua aprovação no órgão ambiental, que deveria contemplar basicamente os seguintes itens:

- Atendimento às normas de apresentação de projeto da ABNT;

➤ Adoção de uma impermeabilização superior, que contemple no mínimo a seguinte seqüência: Colocação de um selo de argila de 0,5 m com coeficiente de permeabilidade de 10^{-7} cm/s, criando desde o início uma declividade de 2%, distribuídos em forma de um telhado de quatro águas; Aplicação sobre a argila de uma manta de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de no mínimo 2,0 mm de espessura; Proteção desta manta de PEAD com solo argiloso com espessura de 0,5m com controle de compactação 95% do proctor normal; Colocação de uma membrana geotextil sobre a argila de 200g/m²; Colocação de 0,20 m de brita 2 sobre o geotextil, que funcionaria como sistema de drenagem de águas pluviais infiltradas; Colocação de uma manta geotextil do 200g/m² sobre o colchão drenante; Colocação de 0,4 m de solo vegetal e Plantio de grama em toda a extensão da área e taludes formados;

➤ Adoção de um sistema de drenagem de águas pluviais que incidem sobre a área e águas de montante que podem atingir o local, constituído de meias calhas de concreto, adotando-se caixas de reunião e passagem necessárias em todos os pontos de mudança de direção e de declividade;

➤ Implantação de uma rede de poços de aproximadamente 12 unidades à jusante do sistema em relação à direção do fluxo de aquífero subterrâneo dotados de sistema de bombeamento que tenham a função de retirada da água do lençol freático e encaminhá-la para um sistema de tratamento;

➤ Tratamento das águas do aquífero subterrâneo; e,

➤ Monitoramento das águas subterrâneas, através de acompanhamento analítico e geração de dados para verificação do comportamento da pluma de contaminação.

Vantagens e Desvantagens (Segundo a Empresa de Consultoria):

➤ Não elimina a fonte de poluição mantendo o passivo ambiental sob responsabilidade da empresa, gerando necessidade de monitoramento por um longo período de tempo;

➤ Os custos iniciais podem (em função do projeto) serem menores, entretanto, ao longo do tempo se tornarem iguais ou maiores.

Custo desta opção: Em valores atuais (ABRIL/2009) = R\$ 15.362.332,80

OPÇÃO 2:

Retirada do solo contaminado do local, e a adoção do mesmo sistema atualmente utilizado para a destinação dos resíduos, ou seja, em aterro industrial (devidamente licenciado), e a sua inertização, eliminando desta forma a fonte de poluição, e que também deve ser antecedido de um projeto técnico, pois deverão ser tomados cuidados com o contato solo contaminado/aquífero subterrâneo e devidamente aprovados pelo órgão de controle ambiental, constando basicamente dos seguintes itens:

- Projeto de logística da retirada do material;
- Apresentação do sistema de tratamento e/ou destinação final adequado a ser adotado, e:
 - Execução de uma rede de poços de monitoramento para acompanhamento da recuperação natural do aquífero subterrâneo, demonstrando através dos dados analíticos estudos de acompanhamento da pluma de poluição.

Vantagens e Desvantagens (Segundo a Empresa de Consultoria):

- Esta opção possui a vantagem de eliminar a fonte de poluição (solo contaminado), permitindo uma recuperação mais rápida da qualidade do aquífero subterrâneo;
- Há necessidade de monitoramento da recuperação do aquífero.

Custo desta opção: Em valores atuais (ABRIL/2009) = R\$ 30.076.425,12

OPÇÃO 3:

A adoção de uma variável das opções anteriores é efetuar a retirada do solo contaminado e adotar a execução da barreira física através de paredes diafragmas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), ou através de uma rede de poços, e efetuar o bombeamento e retirada da água do lençol freático para o seu tratamento.

Vantagens e Desvantagens (Segundo a Empresa de Consultoria):

- Implementa uma velocidade maior de descontaminação do aquífero subterrâneo, pelo seu bombeamento e tratamento.

- Mantêm a necessidade de monitoramento da recuperação do aquífero, entretanto, por menor período de tempo;
- Os custos iniciais são maiores.

Custo desta opção: Em valores atuais (ABRIL/2009) = R\$ 34.007.948,78

Diante desta realidade apresentada pela empresa de consultoria a indústria em questão, tornaram-se imperativos estudos de soluções satisfatórias para remediação destas áreas contaminadas através de tecnologias que alinhasse viabilidade técnica com a viabilidade econômica. O GETRES (Grupo de Estudos em Tratamento de Resíduos Sólidos da UFRJ) que trabalha continuamente desde 1998 em projetos de Pesquisa e Desenvolvimento na área de Geotecnia Ambiental e Resíduos Sólidos, elaborou uma proposta de projeto para recuperação desta área contaminada. A equipe buscou técnicas que aceleram o processo de descontaminação das áreas de modo a viabilizar o uso futuro dessas áreas no menor intervalo de tempo possível. O GETRES especificou o projeto com a implantação de multi-técnicas associadas compostas de barreira hidráulica, barreira reativa e fitorremediação, a serem desenvolvidas em conjunto, bem como a retirada e o tratamento da parte superficial do solo contaminado.

De uma maneira resumida, a proposta do GETRES segue uma seqüência lógica para a descontaminação da área impactada (Figura 1.1). Primeiramente a área seria isolada com a construção de uma cerca de arame farpado e cerca viva (Sansão-do-Campo ou Sabiá). À montante da área contaminada (2,4 ha) seria construída uma barreira hidráulica de 2,5 metros de profundidade, que consiste em uma escavação, abertura de valas e impermeabilização das paredes ao longo do perfil do solo na face da área contaminada construída com a finalidade de derivar todo a água superficial e sub-superficial que surjam a montante da área, evitando desta maneira o tratamento de volumes maiores de águas. Na área impactada propriamente dita, haveria uma raspagem (± 5 cm) e limpeza superficial do solo contaminado e conseqüentemente a sua disposição adequada em aterro controlado. Neste local seria instalado um sistema de drenagem subterrânea tipo espinha de peixe a 1,3 m de profundidade com o intuito de captar a águas de drenagem com possíveis metais das zonas das raízes das espécies vegetais plantadas na área com o objetivo de fitoextrair os metais pesados presentes. Esse sistema de drenagem está projetado para derivar sua captação de água para um

sistema de barreira reativa permeável, que também tem como função mitigar os metais pesados presentes na solução do solo.

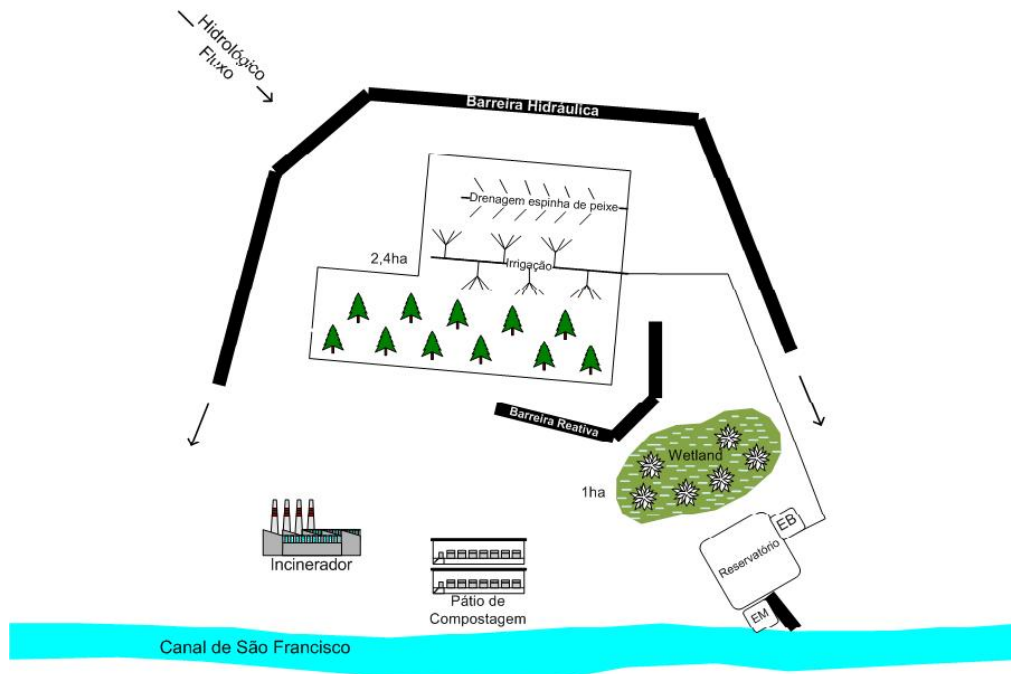


Figura 1.1. Esquema da implantação em campo da proposta do GETRES/COPPE/UFRJ das multi-tecnologias para descontaminação do site contaminado.

Desenho: TAVARES (2009)

À jusante desta barreira, tem-se como proposta a construção de um wetland com a utilização de plantas aquáticas fitoextratoras de metais pesados. Após a passagem por todos esses sistemas, as águas superficiais e sub-superficiais seriam derivadas para um reservatório onde seriam monitorados quanto às concentrações dos metais presentes, através da instalação de uma Estação de Monitoramento (EM). Se as concentrações estiverem abaixo das permitidas na legislação do órgão ambiental competente, a comporta deste reservatório seria aberta e o efluente migraria normalmente para o canal adjacente à área. Se os teores estiverem acima do permitido, essa água retornaria para a área contaminada através de uma Estação de Bombeamento (EB) pertencente a um sistema de irrigação pressurizada por aspensão convencional com o objetivo de irrigar as plantas fitoremediadoras plantadas no site contaminado, desta forma promovendo um

turnover desses metais para reiniciar todo o caminho de seqüestro e imobilização dos mesmos, através dos multi-sistemas propostos.

No solo do site contaminado propriamente dito, haveria sucessivos plantios de espécies vegetais com grande potencial de fitoextração desses metais, com diferentes composições de arquitetura radicular e de grande potencial de produção de fitomassa. Esses plantios e colheitas seriam contínuos ao longo de todo o ano, e teriam como o principal objetivo extrair os metais presentes na solução do solo até uma profundidade de 1,3m onde estaria implantado o sistema de drenagem. Como se espera uma grande produção de biomassa vegetal e geralmente grande parte da composição desta biomassa é composta por água, um pátio de compostagem em anexo à área seria construído com os objetivos de além diminuir o volume gerado de biomassa, transformar biologicamente essa biomassa em composto orgânico, que dependendo das concentrações dos metais pesados, poderia seguir alguns caminhos: Se as concentrações metálicas se encontrarem em níveis permitidos pela legislação brasileira, podem ser incorporados no solo para fins de fertilidade visando a produção agrícola e/ou florestal. Se as concentrações apresentarem níveis maiores aos permitidos pelos órgãos ambientais, seriam incinerados em um pequeno forno no próprio local e as suas cinzas poderiam ser descartadas em volume muito menor em aterros controlados ou as mesmas podem ser processadas para a recuperação dos metais de interesse.

Na presente pesquisa, foram estudados alguns parâmetros e materiais em laboratórios e casa-de-vegetação no intuito de desenvolvimento de processos, produtos e conseqüentemente de parte das tecnologias propostas para estas áreas, que vão desde a caracterização da matriz contaminada através de diferentes protocolos analíticos, até a escolha de vegetais para fitorremediar o solo e as águas subterrâneas contaminadas e o uso de biomassa vegetal para biossorção de metais pesados em barreira reativa.

1.2. OBJETIVOS DO ESTUDO

Esta pesquisa teve por objetivo principal verificar o potencial da utilização da técnica de fitorremediação de metais pesados para a descontaminação de solo e água a níveis compatíveis com as legislações brasileiras, de um sítio contaminado com esses poluentes em uma indústria fluminense de galvanoplastia e propor soluções técnicas de remediação mais compatíveis do ponto de vista econômico e ambiental para este site.

Esta pesquisa envolveu os seguintes objetivos específicos:

- a) Caracterizar os parâmetros físicos, químicos e pedológicos destas áreas contaminadas por metais pesados;
- b) Avaliar e comparar diferentes métodos de análises (protocolos analíticos) de metais pesados nos principais HOT SPOTs deste solo;
- c) Caracterizar os perfis de distribuição e fitodisponibilidade de metais pesados em profundidade através de experimento de colunas de percolação de solo, utilizando doses crescente de agente quelante (EDTA) nestes HOT SPOTs e comparar os resultados por diferentes metodologias de análise;
- d) Avaliar o desempenho do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash) em solo contaminado com diferentes doses de metais pesados, na presença e na ausência do agente quelante (EDTA);
- e) Avaliar o desempenho do aguapé (*Eichornia crassipes*) o capim vetiver em sistema de wetland, na fitoextração de metais pesados em água;
- f) Avaliar a potencialidade do uso de biomassa morta de macrófitas como um material sorvente em barreiras reativas permeáveis na remediação de água subterrânea contaminada por metais pesados.

1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O capítulo 1 é este capítulo introdutório onde são feitas as considerações gerais sobre a relevância e motivação do tema de pesquisa e os objetivos geral e específicos desses estudos.

No capítulo 2 são descritas as técnicas de remediação propostas pelo GETRES para este sítio contaminado, dando ênfase maior à técnica de fitorremediação (fitoextração e wetland) e o uso de biomassa vegetal como núcleo de barreira reativa. Como se trata de um capítulo de revisão bibliográfica, no mesmo também são abordados os temas: metais pesados em solo e água; metodologias de análises para metais pesados em solo; agentes quelantes; agentes amenizantes; mecanismos de transporte de contaminantes em meios porosos; isotermas de adsorção de metais; adsorção de metais pesados no solo; ensaios de colunas de leito fixo e batelada; e algumas considerações sobre os vegetais utilizados nesta pesquisa (Aguapé e Vetiver).

No capítulo 3 são caracterizados o solo do sítio contaminado, outro solo utilizado no experimento de vasos em casa-de-vegetação e a biomassa de macrófita utilizada no experimento de barreira reativa. São apresentadas também as espécies vegetais propostas para os ensaios de fitorremediação da água e do solo. São apresentados e discutidos os resultados das caracterizações físico-químicas e pedológicas, bem como, todos os protocolos laboratoriais e equipamentos utilizados nas diversas experimentações. Neste capítulo também são mostrados e discutidos os planejamentos experimentais e os tratamentos estatísticos propostos para as devidas análises dos experimentos.

No capítulo 4 são apresentadas os resultados e discussão das avaliações de diferentes metodologias de extração de metais pesados nos solos contaminados provenientes do site contaminado, nos teores dos mesmos em perfis abertos na AC.

No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão do experimento de colunas de percolação de solo.

No capítulo 6 são apresentados os resultados e discussão do experimento conduzido em casa-de-vegetação sobre o uso de capim vetiver em solo contaminado com diferentes doses de metais pesados na presença e ausência de EDTA.

O capítulo 7 apresenta os resultados e discussões referentes aos experimentos de ensaios de equilíbrio de lote e de coluna de leito fixo, utilizando biomassa morta de macrófitas visando à retenção dos metais pesados de interesse.

O capítulo 8 exibe os resultados e suas discussões sobre o experimento do uso de aguapé e capim vetiver em sistema de wetland, na fitoextração de metais pesados em água.

O capítulo 9 corresponde às conclusões gerais do trabalho e as sugestões para futuras pesquisas.

No final da tese estão listados as referências bibliográficas e os apêndices com os dados adicionais dos ensaios realizados, gráficos, fotografias e algumas metodologias de execução.

CAPÍTULO 2

REMEDIAÇÃO DE SOLO E ÁGUA CONTAMINADA POR METAIS PESADOS

2.1. TÉCNICAS DE REMEDIAÇÃO

O processo de remediação de solos contaminados se refere à redução dos teores de contaminantes a níveis seguros e compatíveis com a proteção à saúde humana, seja impedindo ou dificultando a disseminação de substâncias nocivas ao ambiente.

Atualmente em todo o mundo, a tendência é de dar preferência às técnicas de remediação *in situ*, por apresentarem baixos custos e não provocarem contaminações secundárias, fato observado na remediação *ex situ*, já que ocorre o transporte do material contaminado até o sítio de tratamento.

Seja qual for a tecnologia de remediação adotada para a descontaminação de uma determinada área, esta deve ser aplicada conforme as características intrínsecas de cada sítio contaminado, além de atender a legislação ambiental vigente, sendo compatível ao risco que a contaminação apresenta.

A maioria dos solos apresenta alguma contaminação. A questão é determinar o ponto no qual a contaminação do solo representa um risco inaceitável, seja pela existência em si da espécie contaminante ou pelo uso pretendido para o solo. Uma abordagem objetiva para identificar e avaliar o problema da contaminação de solos deve levar em consideração a gerência de risco, que é o processo de analisar riscos: compreendendo a identificação de áreas potencialmente contaminadas; a análise do perigo ou do mal que pode advir aos receptores vulneráveis à exposição ao contaminante; uma estimativa da probabilidade de um dano ou malefício ocorrer; e uma avaliação da aceitabilidade do risco; e a ação de reduzir riscos: compreendendo a seleção, implementação e monitoramento de estratégias de remediação, definida como qualquer

ação que vise remediar o problema, incluindo a contenção ou a remediação do contaminante.

Na avaliação do risco ambiental, comumente conhecida no Brasil como análise de risco, as definições de perigo e risco são fundamentais, já que existe muita confusão conceitual por parte dos agentes envolvidos nas questões ambientais:

Perigo: é uma ameaça às pessoas ou ao que elas valorizam (propriedades, meio ambiente, futuras gerações, etc).

Risco: é a quantificação do perigo; é a probabilidade de dano (pessoal, ambiental ou material), doença ou morte sob circunstâncias específicas.

No Brasil, não existe ainda uma metodologia para avaliação de risco ambiental totalmente aceita e definida pelos órgãos competentes da área de meio ambiente, tanto da esfera federal, como nas esferas político-administrativas inferiores. Na realidade, são utilizados diversos programas computacionais para este fim, e logicamente muitos cuidados devem ser despendidos a essas análises.

As tendências mundiais hoje são de estabelecimento de valores orientadores (GUIDE LINE); com duas tendências principais: valores numéricos pré-estabelecidos, com ou sem diferenciação de uso e valores baseados na avaliação de risco, caso a caso.

Vale ressaltar, que a contaminação dos solos e águas subterrâneas por compostos orgânicos voláteis, Hidrocarbonetos Poli-Aromáticos (PAHs), herbicidas, nitroaromáticos e metais pesados são de extrema importância devido ao seu elevado grau de toxicidade e potencial de migração na fase gasosa, dissolvida e como fase imiscível. Diante disso, a escolha da técnica de remediação deve ser baseada na avaliação da heterogeneidade física do solo, na extensão do contaminante, na localização das fontes primárias dos contaminantes, na existência de zonas de descarga, bem como na presença do contaminante em suas fases imiscível, residual ou adsorvida no meio geológico.

As tecnologias de remediação de solos e águas subterrâneas sofreram inúmeras mudanças nas duas últimas décadas, em particular na América do Norte. As mudanças ocorreram num ritmo relativamente rápido, sobretudo como resultado de pressões exercidas pela indústria para que houvesse uma contínua melhoria da relação custo-benefício para as tecnologias disponíveis e com maior preferência no mercado.

As tecnologias atualmente disponíveis para a remediação de locais contaminados, usados principalmente em países desenvolvidos, são citadas a seguir, sendo enfatizadas as técnicas de fitorremediação para metais pesados, que são os contaminantes presentes no sítio contaminado em estudo.

2.1.1. PUMP AND TREAT

Refere-se ao processo físico de extração de águas contaminadas da zona saturada e seu tratamento acima do solo (*on-site*), podendo também ser transportado para um sistema fora do sítio (*off-site*). Para se ter uma maior eficiência neste método, é necessário um bom conhecimento hidrogeológico da área e da extensão da pluma contaminada.

O sistema pode ser composto por um poço com uma bomba simples que recupera água e contaminante ao mesmo tempo (Figura 2.1) ou pode ser um sistema de duas bombas, uma rebaixando o nível d'água só retirando a água subterrânea e outra retirando o contaminante (Figura 2.2).

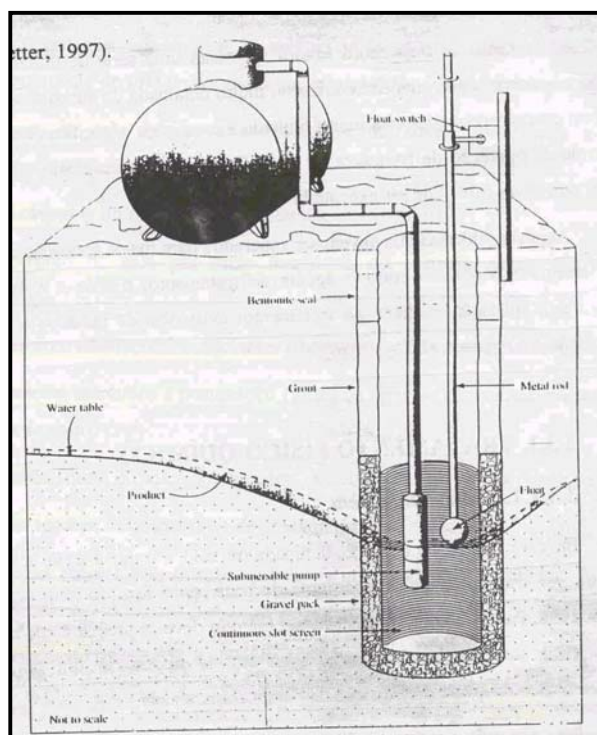


Figura 2.1: Sistema de um poço com uma bomba
Fonte: Fetter, C. W. citado por Mendonça (1998)

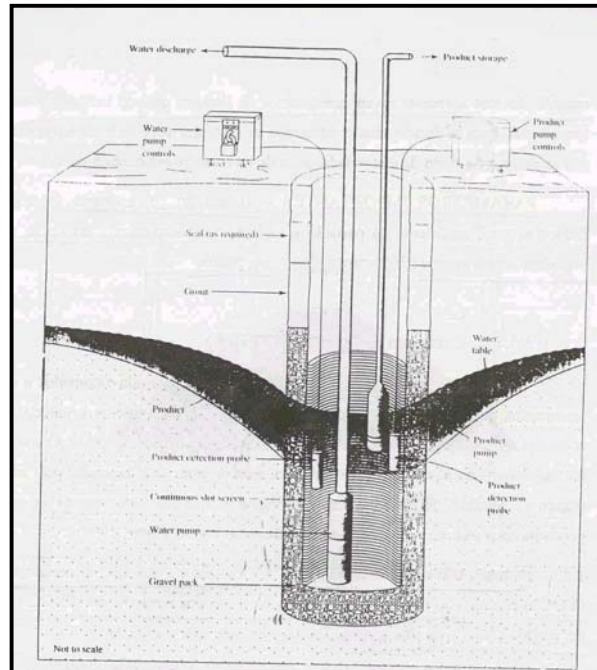


Figura 2.2: Sistema de um poço com duas bombas
Fonte: Fetter, C. W. citado por Mendonça (1998)

O tempo de tratamento é grande devido à lentidão do processo de difusão, sendo também necessário o uso de enormes tanques de tratamento devido ao grande volume de água envolvido, tornando o processo bastante oneroso, em contrapartida permite o tratamento de solos saturados e aquíferos contaminados ao mesmo tempo. Aplica-se na remoção de compostos de hidrocarbonetos clorados (CHCs) e hidrocarbonetos monoaromáticos (BTEX).

2.1.2. EXTRAÇÃO DE VAPOR DO SOLO (SVE)

Neste processo há a remoção física dos contaminantes, principalmente os compostos orgânicos voláteis, clorados ou não, e os BTEX da zona saturada (camada mais profunda do solo onde se concentram as águas subterrâneas), através de poços perfurados no solo, aplicando extração a vácuo (Figura 2.3).

Sua eficiência pode ser aumentada se combinado a outros métodos como a injeção de ar. Neste caso, o ar injetado retira a água dos poros do solo, causando uma dessorção do contaminante da estrutura do solo, fazendo com que este se movimente para a superfície, com a ajuda do sistema SVE.

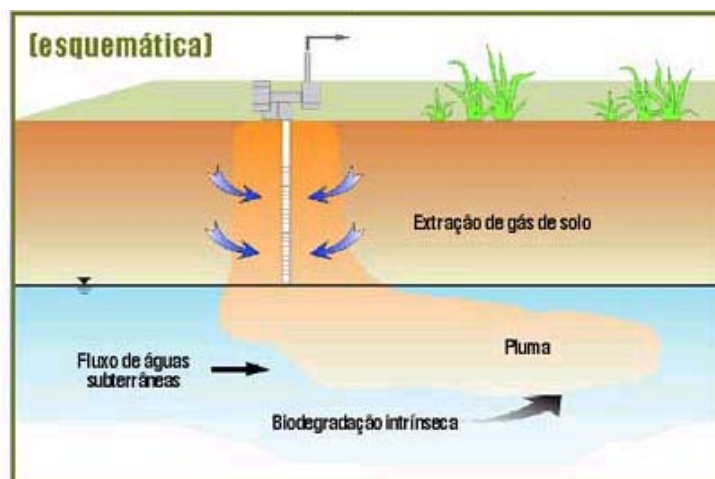


Figura 2.3: Extração a vácuo.

Fonte: Revista Química e derivados (2003), vol. 7, nº 417

Essa técnica pode ser utilizada na descontaminação de solos com baixa à média permeabilidade, tendo seu funcionamento limitado se o nível d'água apresentar-se rasa.

2.1.3. DESSORÇÃO TÉRMICA

Neste método os resíduos são aquecidos para provocar a volatilização dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, incluídos nestes últimos muitos PAHs.

É sempre utilizada a injeção de água ou vapor quente dentro do solo para aumentar a mobilidade dos contaminantes, sendo que estes são transportados na fase de vapor para uma fonte de condensação onde podem ser removidos por bombeamento. Tem sua aplicação limitada a solos grosseiros, onde a contaminação encontra-se pouca profunda, além disso, pode matar microorganismos, animais e vegetais em volta da área contaminada devido à propagação do calor.

2.1.4. AERAÇÃO *in situ* (Air Sparging)

Este método de remediação é utilizado para extrair compostos voláteis e semi-voláteis que se encontram na zona saturada do solo. Envolve a injeção de ar (figura 2.4) para a remoção de contaminantes como CHCs, BTEX, PAHs, promovendo também a biodegradação aeróbica de determinados compostos, por incrementar a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas do aquífero. Entretanto, a injeção de ar abaixo do nível d'água pode causar uma elevação da superfície da água subterrânea, levando o contaminante a migrar para fora da área de tratamento, ou seja, a espessura saturada e a profundidade do lençol freático devem ser os fatores controladores da injeção de ar.

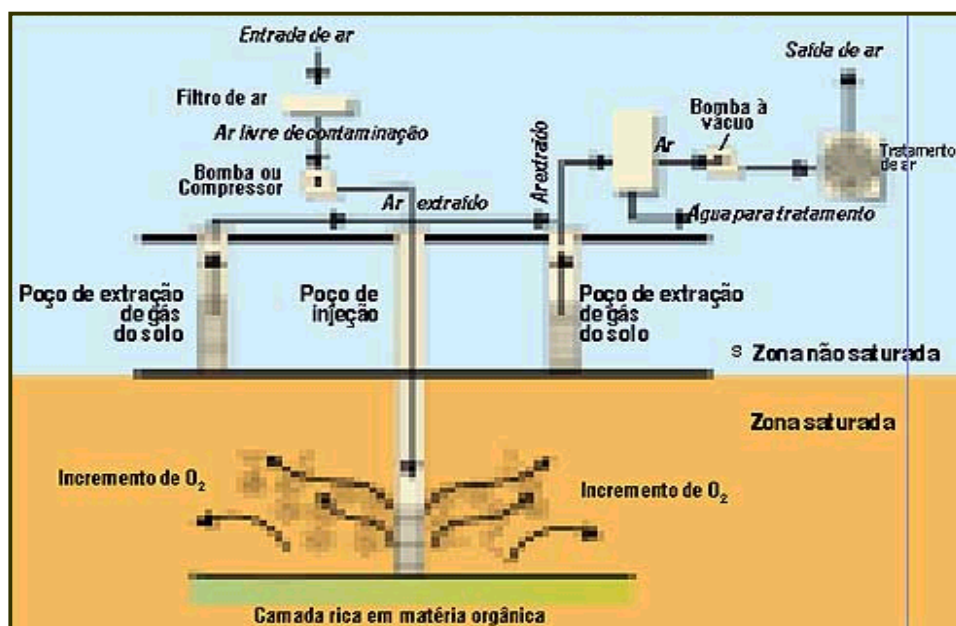


Figura 2.4: Aeração *in situ*

Fonte: Revista Química e derivados (2003), vol. 7, nº 417

2.1.5. BARREIRAS REATIVAS PERMEÁVEIS (BRPs)

Estas barreiras promovem a passagem das águas subterrâneas através de porções reativas que possibilitam a remediação, por processos físicos, químicos e/ou biológicos, de solos contaminados com CHC e metais pesados. É feita uma escavação no terreno até a profundidade desejada, preenchendo-o com um reaterro que é feito com um material reativo, até a profundidade do nível d'água, sendo que acima dele pode-se utilizar o próprio material escavado (figura 2.5).

Seu uso é cada vez maior nos EUA e Canadá, sendo uma das alternativas de remediação de águas subterrâneas de maior preferência no mercado.

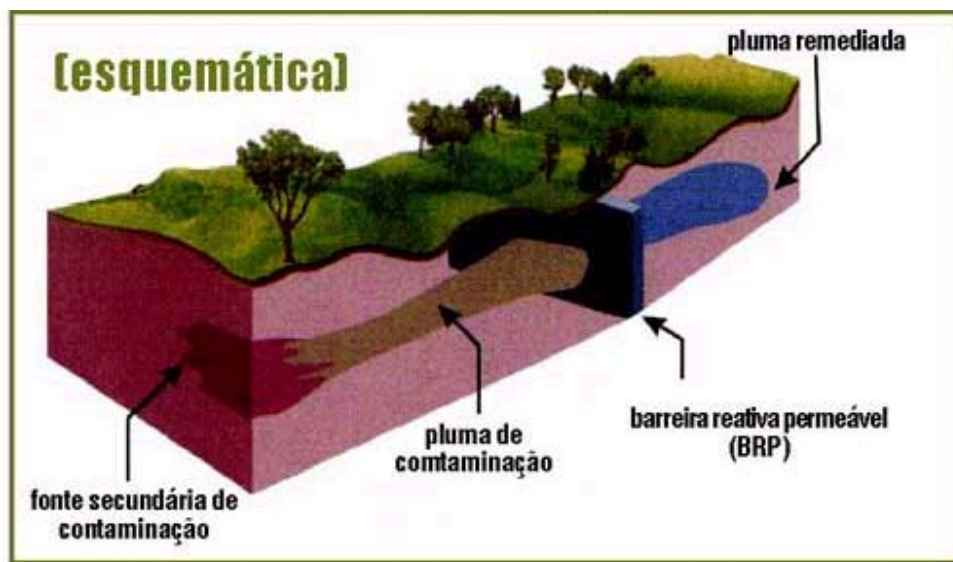


Figura 2.5: Barreiras reativas.

Fonte: Revista Química e derivados (2003), vol. 7, nº 417

2.1.6. INCINERAÇÃO

A Incineração é um processo de destruição térmica realizado sob alta temperatura (900 a 1250 °C) com tempo de residência controlada (Figura 2.6). É utilizado para o tratamento de resíduos de alta periculosidade, ou que necessitam de destruição completa

e segura. É muito usado para a extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, como PAHs, PCBs, pesticidas, entretanto, pode ocasionar emissões de substâncias que poluem a atmosfera, a água e o solo e com efeitos nocivos na saúde humana.

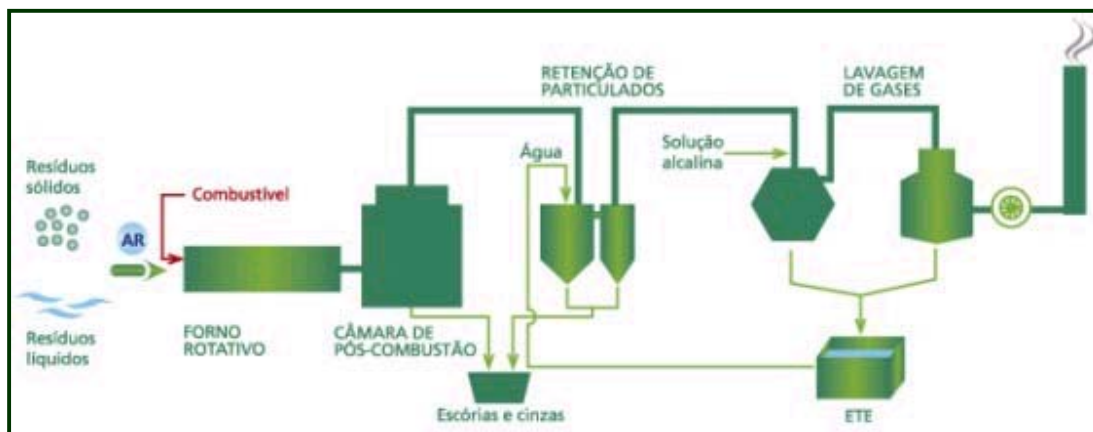


Figura 2.6: – Fluxograma do processo de incineração.

Fonte: Essencis. Disponível em www.essencis.co.br/serv.inc.asp.

Acesso em 14/01/2004

2.1.7. SOLIDIFICAÇÃO/ESTABILIZAÇÃO

Método que promove o isolamento de poluentes, como CHC e metais pesados, mas não a sua remoção.

Trata-se da imobilização física ou química dos contaminantes, através da introdução de material que pode provocar a solidificação ou pode causar uma reação química ou modificação do pH que acarretará na imobilização destes compostos.

É considerado um processo simples e barato, por utilizar equipamentos convencionais e facilmente disponíveis, contudo o processo exige um longo período de monitoramento porque o processo pode reverter e liberar os contaminantes.

2.1.8. LAVAGEM DO SOLO

Este processo de remediação é efetuado pela injeção de fluídos (podendo ser água ou uma solução ácida ou básica) através de cavidades situadas no subsolo, sendo os mesmos coletados em outros poços auxiliados da tecnologia convencional pump-and-treat.

O método extrai íons metálicos através da solubilização, que é feita com o uso de aditivos químicos para ajustar o pH do solo, auxiliando na quelação ou promovendo a troca catiônica.

2.1.9. BIORREMEDIAÇÃO

Esta técnica de remediação se refere ao uso de microorganismos capazes de degradar resíduos provenientes, principalmente, de depósitos de lixos e solos contaminados com hidrocarbonetos de petróleo, incluindo os PAHs e os BTEX.

Os microorganismos geralmente utilizados na bioremediação são as bactérias e fungos, e estas degradam, normalmente, substâncias mais simples e menos tóxicas.

O maior projeto de biorremediação da história foi o tratamento do petróleo derramado pelo navio Exxon Valdez no Alasca, no ano de 1989, onde foram adicionadas toneladas de fertilizantes, ao longo dos 100 Km de litoral contaminado, estimulando dessa maneira o crescimento de microorganismos nativos, inclusive os que podiam degradar hidrocarbonetos.

É uma tecnologia que apresenta atualmente um crescimento rápido, sobretudo em colaboração com a engenharia genética, utilizada para desenvolver linhagens de microorganismos que tenham capacidade de lidar com poluentes específicos.

A biorremediação *in situ* (Figura 2.7) pode ser estimulada com a injeção de nutrientes, como nitrogênio (N) e fósforo (P), diretamente na água subterrânea, objetivando aumentar a habilidade e multiplicação dos microorganismos nativos do solo, em cumprir o seu potencial biorremediador.

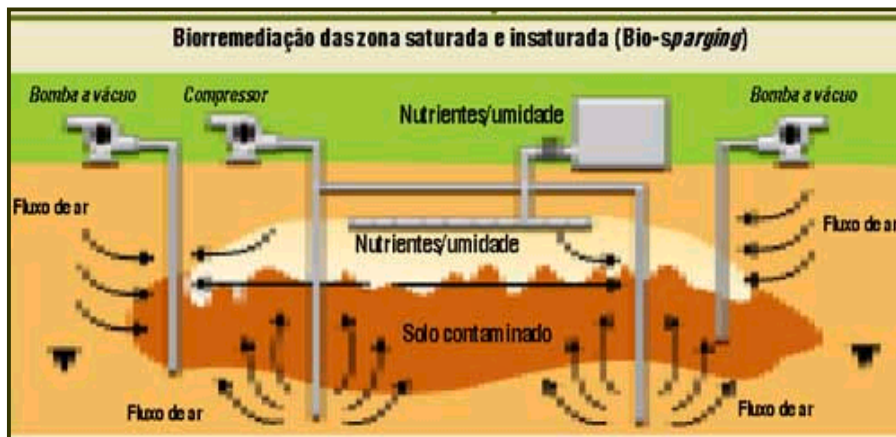


Figura 2.7: Bioremediação *in situ*.

Fonte: Revista Química e derivados (2003), vol. 7, nº 417

2.1.10. FITORREMEDIAÇÃO

Os vegetais se adaptam a ambientes extremamente diversos, de forma tão eficaz que poucos lugares são completamente desprovidos de sua presença, sendo que algumas espécies apresentam a capacidade de interagir simbioticamente com diversos organismos, facilitando sua adaptação em solos salinos, ácidos, pobres e ricos em nutrientes ou excessivamente contaminado em elementos químicos como metais pesados.

A fitorremediação se refere ao uso de plantas na descontaminação de solos poluídos, principalmente com metais pesados e poluentes orgânicos, reduzindo seus teores a níveis seguros à saúde humana, além de contribuir na melhoria das características físicas, químicas e biológicas destas áreas.

Na atualidade, o uso desta tecnologia em países desenvolvidos, como os Estados Unidos, Canadá e Alemanha vem se expandindo cada vez, seja por sua grande viabilidade técnica e/ou econômica (Tabela 2.1).

De acordo com GLASS (1999) citado por ANDRADE *et al.*, (2007), a fitorremediação no ano de 1999, movimentou valores entre 34 e 58 milhões de dólares, sendo que os Estados Unidos foram os responsáveis pela maior parte deste mercado.

Tabela 2.1: Valores despendidos no mercado mundial referente à fitorremediação durante o ano de 1999 em diversos países.

País	Total estimado em milhões de US\$
EUA	30-49
Europa	2-5
Canadá	1-2
Outros	1-2
Total no mundo	34-58

Fonte: GLASS(1999) citado por ANDRADE *et al.*, (2007)

Infelizmente no Brasil, o uso desta tecnologia ainda é desconhecido pela maioria dos profissionais envolvidos na área ambiental, apesar de apresentar condições climáticas e ambientais favoráveis ao desenvolvimento deste processo.

Uma das suas maiores vantagens é o seu baixo custo, porém o tempo que leva para que se observem os resultados pode ser considerada como uma desvantagem, dependendo das perspectivas envolvidas na remediação.

Segundo NOBRE *et al.* (2003), houve uma redução dos custos de remediação nos últimos 20 anos, como por exemplo, técnicas de extração *ex situ* como a contenção hidráulica, foram sendo substituídas por técnicas de extração *in situ* como a extração de gás de solo e aeração do solo. Posteriormente, essas técnicas de extração *in situ* deram lugar às técnicas de remediação passiva como as barreiras reativas permeáveis.

Como a evolução das tecnologias vem se direcionando para soluções cada vez mais naturais (Figura 2.8), já há um reconhecimento comprovado de que processos de atenuação natural, como a biorremediação e fitorremediação, podem contribuir de forma significativa no controle das plumas de contaminação no solo e águas subterrâneas, além de serem economicamente mais viáveis que as outras tecnologias empregadas, como também pode ser visualizado na Tabela 2.2.



Figura 2.8: Relação dos custos nos processos de remediação.

Fonte: Revista Química e derivados (2003), vol. 7, nº 417

Tabela 2.2: Custo da fitorremediação comparado com outras tecnologias.

Tipo de Tratamento	Custo variável/ton (US\$)
Fitorremediação	10-35
Biorremediação in situ	50-150
Aeração no solo	20-200
Lavagem do solo	80-200
Solidificação	240-340
Incineração	200-1500

Fonte: SCHNOOR (1997) citado por ANDRADE *et al.*, (2007)

A fitorremediação possui também, como importante característica, sua grande versatilidade, podendo ser utilizada para remediação do meio aquático, ar ou solo, com variantes que dependem dos objetivos a serem atingidos.

2.1.10.1. MECANISMOS DE FITORREMEDIAÇÃO

Na fitorremediação, os vegetais podem atuar de forma direta ou indireta na redução e/ou remoção dos contaminantes. Na remediação direta, os compostos são absorvidos e acumulados ou metabolizados nos tecidos, através da mineralização dos

mesmos. Na forma indireta, os vegetais extraem contaminantes das águas subterrâneas, reduzindo assim a fonte de contaminação ou quando a presença de plantas propicia meio favorável ao aumento da atividade microbiana, que degrada o contaminante.

Os mecanismos de fitorremediação considerados diretos subdividem-se em fitoextração, fitotransformação e fitovolatilização, e os mecanismos indiretos em fitoestabilização e fitoestimulação (Figura 2.9).

FITOEXTRAÇÃO

Este mecanismo se refere à capacidade da planta em absorver o contaminante do solo, armazená-lo em suas raízes ou em outros tecidos (folhas e caules), facilitando posteriormente seu descarte.

Estima-se que a fitoextração possa reduzir a concentração de contaminantes a níveis aceitáveis num período de 3 a 20 anos.

FITOTRANSFORMAÇÃO

Neste mecanismo, a planta absorve o contaminante da água e do solo fazendo a sua bioconversão, no seu interior ou em sua superfície, para formas menos tóxicas. É empregado, principalmente, na remediação de compostos orgânicos

FITOVOLATILIZAÇÃO

A planta após absorver os contaminantes, provenientes do solo ou da água, converte-os para formas voláteis, sendo posteriormente liberados na atmosfera. A volatilização pode ocorrer pela biodegradação na rizosfera ou após a passagem na própria planta e dependendo da atuação ou não dos processos metabólicos, a liberação do contaminante para a atmosfera pode ocorrer na forma original ou transformada.

FITOESTIMULAÇÃO / RIZODEGRADAÇÃO

Neste mecanismo indireto, a planta estimula a biodegradação microbiana dos contaminantes presentes no solo ou na água, através de exsudados radiculares, fornecimento de tecidos vegetais como fonte de energia, sombreamento e aumento da

umidade do solo, favorecendo as condições ambientais para o desenvolvimento dos microorganismos.

FITOESTABILIZAÇÃO

Este mecanismo se refere a capacidade que algumas plantas possuem em reduzir a mobilidade e a migração dos contaminantes presentes no solo, seja através da imobilização, lignificação ou humificação dos poluentes nos seus tecidos vegetais. Os contaminantes permanecem no local. A vegetação e o solo podem necessitar de um longo tempo de manutenção para impedir a liberação dos contaminantes e uma futura lixiviação dos mesmos ao longo do perfil do solo.

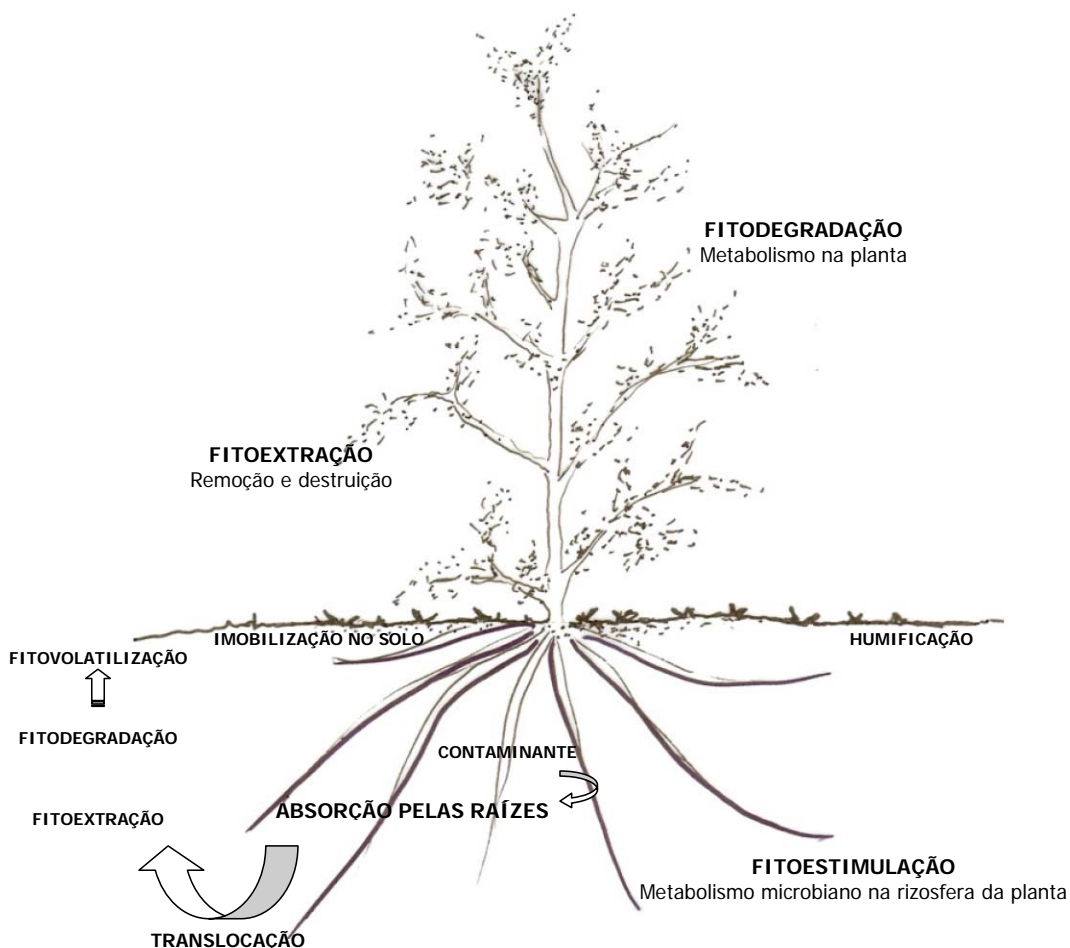


Figura 2.9: Mecanismos utilizados pelas plantas no processo de fitorremediação.

Fonte : ANDRADE *et al* (2007)

2.1.10.2. VANTAGENS DA FITORREMEDIAÇÃO

As principais vantagens que a fitorremediação pode apresentar, segundo a literatura consultada, são descritas a seguir:

- O investimento em capital e o custo de operação são baixos, já que usa como fonte de energia a luz solar;
- Aplicável *in situ* sendo que o solo pode ser posteriormente reutilizado;
- Aplica-se a grande variedade de poluentes, podendo remediar vários contaminantes simultaneamente, incluindo metais, pesticidas e hidrocarbonetos;
- Técnica esteticamente bem aceita pela sociedade, limitando as perturbações ao meio ambiente se comparado a outras tecnologias, pois evita tráfego pesado e escavações;
- Plantas podem ser mais facilmente monitoradas do que, por exemplo, microorganismos, sendo que muitas espécies vegetais são capazes de se desenvolver em solos cujas concentrações de contaminantes são tóxicas para os microorganismos;
- Aplica-se a áreas extensas, onde outras tecnologias são proibitivas;
- Acarretam em melhoria da qualidade do solo, no que diz respeito as suas características físicas e químicas, já que aumentam a porosidade, a infiltração de água, fornecem e reciclam nutrientes, além da prevenção da erosão.

2.1.10.3. DESVANTAGENS DA FITORREMEDIAÇÃO

As principais desvantagens apresentadas por esta técnica de remediação, segundo a literatura consultada, são:

- Resultados mais lentos do que aqueles apresentados por outras tecnologias, já que os processos de descontaminação estão na dependência da implantação, estabilização e crescimento vegetal nos sítios contaminados, tendo comparativamente a outras técnicas, um período de resposta à descontaminação mais demorado.
- O crescimento e o desenvolvimento de algumas plantas são dependentes da estação, do clima e do solo, envolvendo adequado fornecimento de nutrientes e água;

- Os contaminantes podem encontrar-se em concentrações muito tóxicas a ponto de não permitir o desenvolvimento das plantas;
- Apresenta resultados mais satisfatórios quando aplicado à superfície do solo ou às águas existentes a pouca profundidade;
- Há a necessidade de a planta apresentar uma boa biomassa vegetal, quando ocorre a fitoextração de poluentes não metabolizáveis, seguida de uma disposição apropriada após sua remoção;
- Não reduz 100% da concentração do poluente;
- Podem ser produzidos metabólitos mais tóxicos do que os compostos originais, sendo que na fitovolatilização estes contaminantes podem ser liberados para a atmosfera;
- Caso não sejam tomados os devidos cuidados, pode favorecer o bioacúmulo na cadeia trófica, aumentando os riscos relativos à contaminação e indução de efeitos deletérios em seres vivos.

2.1.10.4. APLICAÇÕES DE MECANISMOS DA FITORREMEDIAÇÃO

Como mencionado anteriormente, a fitorremediação pode ser utilizada na remoção de contaminantes contidos no solo, na água e no ar. Dependendo do tipo de contaminante, a planta pode utilizar diferentes mecanismos para sua remoção, seja através da fitoextração, fitotransformação, fitovolatilização, fitoestabilização e fitoestimulação ou rizodegradação. Para uma melhor compreensão do assunto, a seguir são descritas as diferentes formas de aplicação dos mecanismos desta técnica na remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos.

2.1.10.5. FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS

Segundo BAIRD (2002) certas plantas são hiperacumuladoras de metais, ou seja, são capazes de absorver através de suas raízes, níveis muito mais altos desses contaminantes do que a média e de concentrá-los muito mais do que as plantas normais, porém uma dificuldade dos hiperacumuladores é que são em geral, plantas de crescimento vagaroso, o que indica o acúmulo lento dos metais.

Na fitorremediação de metais pesados são usados a fitoextração e a fitovolatilização, como métodos diretos, bem como a fitoestabilização, como método indireto.

É importante ressaltar que um dos fatores considerados limitantes na fitorremediação de metais pesados é a concentração do contaminante no solo e na água presente no solo, isso porque níveis muito elevados podem causar fitotoxidez à planta, ocasionando muitas vezes sua morte.

A fitoextração ocorre principalmente através de plantas hiperacumuladoras, as quais se caracterizam pelo acúmulo de metais pesados em níveis até 100 vezes superiores àqueles comumente encontrados em outras plantas. Após acumular estes metais em seus tecidos, o vegetal pode ser incinerado, depositado em aterro ou utilizado para a produção de fibras e móveis.

Até o ano de 2000, eram conhecidas 400 espécies de plantas acumuladoras pertencentes a 45 famílias diferentes, destacando-se as famílias *Brassicaceae* (*B. juncea* - mostarda-da-índia, *B. napus* - canola), *Asteraceae* (*Heliantus annuus* - girassol), *Euphorbiaceae* e *Leguminosaeae* (*Medicago sativa* - alfafa) (BOSZSZOWSKI, 2003).

A fitovolatilização caracteriza-se pela absorção do metal pesado e sua posterior liberação para a atmosfera em formas menos tóxicas, sendo um dos mecanismos mais utilizados na remediação do mercúrio, arsênio e sêlenio.

A obtenção de plantas transgênicas tem despontado como uma das alternativas de aumentar o potencial de remediação das plantas. Exemplo disso é o uso da planta transgênica *Arabidopsis thaliana*, resistente ao $HgCl_2$, capaz de converter o íon tóxico Hg^{+2} em mercúrio metálico, que é volátil e relativamente inerte. Entretanto, os riscos associados a essa volatilização ainda não foram suficientemente estudados.

A fitoestabilização ocorre quando a presença de plantas evita a erosão superficial e lixiviação do poluente, sendo mais eficaz em solos contaminados com Al, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb e Zn.

Há preferência que este método ocorra juntamente com a fitoextração, pois a simples permanência do contaminante no local em formas solúveis ou incorporadas à matéria orgânica pode sofrer reversão com a ocorrência de mudanças ambientais, ficando novamente disponível.

2.2 METAIS PESADOS

2.2.1. DEFINIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE METAIS PESADOS

O termo metal pesado é aplicado a um grupo heterogêneo de elementos, incluindo metais, ametais e semi-metais. Muitas vezes são utilizados alguns sinônimos, como: elementos-traço ou metais-traço, que não são adequados, visto que o quantitativo traço na química analítica quantitativa é reservado para designar concentrações ou teores de quaisquer elementos que não podem, por muito baixos, serem quantificados pelos métodos empregados na sua determinação.

A característica principal destes elementos é de possuírem peso específico maior do que 6 g cm^{-3} (alguns autores aceitam 5 g cm^{-3}) ou número atômico maior do que 20 (ALLOWAY, 1995). Segundo GARCIA *et al.*, (1990), considera-se que $4,5 \text{ g cm}^{-3}$ é a densidade mínima para que um elemento seja considerado metal pesado. Genericamente, atribui-se a denominação de metal pesado a todo e qualquer elemento tóxico às plantas e animais, incorrendo-se no erro de considerar como metal o As (semi-metal), o F e o Se (ametais), e o Al (metal leve). Esses elementos encontram-se distribuídos por toda a natureza e apresentam uma variedade de papéis nos sistemas biológicos variando de reguladores de processos biológicos até importantes componentes da estrutura das proteínas. Uma importante característica biológica é que todos esses metais têm potencial para tornarem-se tóxicos quando alcançam valores acima das concentrações limites. Alguns metais pesados são nutrientes essenciais aos vegetais, e como são absorvidos na nutrição vegetal em pequenas quantidades são chamados de micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn), outros são benéficos ao crescimento das plantas (Co e Ni) e outros não são essenciais ou não apresentam função biológica, e também causam toxicidade em concentrações que excedem a tolerância das plantas, e não causam deficiência em baixas concentrações, como os micronutrientes (As, Cd, Cr, Pb, Hg, Pu, Sb, Ti e U) (ALLOWAY & AYERS, 1996).

Os metais pesados têm formas de comportamento ambiental e toxicológico extremamente diferenciado quando presentes em diferentes formas químicas. Essa característica particular é atribuída à estrutura atômica desses elementos, que são caracterizados por apresentarem orbitais *d* livres, reagindo com aceptores de elétrons.

2.2.2. ORIGEM E TEORES DE METAIS PESADOS NOS SOLOS

Todos os elementos metálicos estão presentes no ambiente desde a formação do planeta e sua distribuição nos solos sob condições naturais é generalizada. Em termos geológicos, os metais pesados constituem menos de 1% das rochas da crosta terrestre. No entanto, quanto à origem, os metais presentes no solo podem ser classificados como *litogênicos* e *antropogênicos* (CAMARGO *et al.*, 2001). Como parte dos ciclos biogeoquímicos naturais, a fração litogênica destes elementos é liberada das rochas por processos de intemperismo e são ciclados, através de vários compartimentos, por processos bióticos e abióticos, até que encontram seu destino final nos oceanos ou nos sedimentos (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984).

Sob o ponto de vista pedológico, o intemperismo é a desintegração e decomposição de rochas e minerais na superfície da terra ou próxima dela, resultado de ações combinadas de uma série de forças naturais sobre os materiais sólidos da litosfera. Sobre o material já intemperizado ocorrem os processos pedogenéticos, que levam à formação dos solos. Esse fenômeno é governado por cinco fatores de formação do solo (clima, relevo, organismos, material de origem e tempo). Logo, pode-se resumir o fenômeno como sendo o conjunto de modificações físicas e químicas sofridas pelas rochas no ambiente superficial em decorrência da interação entre rocha-atmosfera-biosfera (TOLEDO *et al.*, 2000). Durante a atuação dos processos intempéricos e pedogenéticos, os minerais primários presentes nas rochas ígneas são geralmente dissolvidos congruente ou incongruente, liberando os elementos químicos neles contidos (Tabela 2.3). As rochas metamórficas e sedimentares presentes na superfície terrestre também estão sujeitas às mesmas transformações impostas às rochas ígneas pelos processos intempéricos e pedogenéticos, levando à dissolução congruente e incongruente de seus minerais e liberação dos elementos químicos.

Após serem liberados das rochas pelos processos intempéricos, em razão de possuírem eletronegatividade, raios iônicos e estados de oxidação distintos, os metais pesados podem ser: precipitados ou co-precipitados com os minerais secundários, adsorvidos nas superfícies dos minerais secundários (argilas ou óxidos de Fe, Al e Mn) ou da matéria orgânica presente no solo ou, ainda, complexados e lixiviados pela solução do solo (ALLEONI, *et al.*, 2005).

Os metais pesados ocorrem em concentrações pequenas (da ordem de mg kg^{-1}) em rochas do manto superior e da crosta da terra. Em razão disso, esses metais são

denominados de elementos-traço. Logicamente, os níveis naturais (“background levels”) de metais no solo dependem do tipo de rocha sobre a qual o solo se desenvolveu e, principalmente, dos constituintes minerais do material de origem (Tabela 2.4). No entanto, quanto mais desenvolvido for o solo, menor é a influência da rocha parental (ZHANG, *et al.*, 2002) Em resumo, a quantidade de metal pesado num solo sem interferência antropogênica depende do teor deste na rocha de origem e do grau de intemperização que o material sofreu. Os metais podem estar na forma solúvel, trocável, fixadas pelos minerais do solo, precipitadas com outros componentes, na biomassa e complexada pela matéria orgânica. A atividade de um determinado metal na solução do solo é determinada pelo seu equilíbrio entre as partículas de argila, matéria orgânica, hidróxidos de Fe, Al e Mn, e quelantes solúveis.

O conhecimento da mobilidade de um metal no solo é de extrema importância. A mobilidade se refere a processos químicos, os quais incluem interações químicas com o ambiente e a capacidade de movimentação em solução após a dissolução do mineral/composto químico. A mobilidade engloba os atributos físico-químicos, e a especiação nos sistemas aquosos de um elemento químico e está relacionada com o seu potencial iônico (razão do número de oxidação pelo raio iônico). Elementos com baixo potencial iônico são geralmente móveis em sistemas aquáticos, como cátions simples hidratados (Na^+ e Ca^{2+}) e elementos com elevado potencial iônico são geralmente móveis na forma de aniões (SO_4^{2-} e AsO_4^{3-}) e tendem a formar ligações co-valentes em vez de ligações iônicas. Elementos com potencial iônico intermediário possuem a tendência de serem fortemente adsorvidos ou hidrolisados e exibem baixa solubilidade, sendo, portanto, praticamente imóveis (ALLEONI, *et al.*, 2005).

A distribuição de metais pesados em perfis de solos é bastante variável, graças às diferenças na capacidade de retenção dos componentes nos diversos horizontes e camadas do solo (BERROW & MITCHELL, 1980; SWAINE & MITCHELL, 1960), aos processos pedogenéticos e a ciclagem dos elementos pelas plantas.

Os processos pedogenéticos formadores do solo trazem como consequência uma separação dos metais pesados entre os vários componentes do solo, o que provoca diferenças no padrão de distribuição destes metais no perfil. ANDERSSON, 1977, pesquisou a distribuição de Cd, Pb, Co, Cu, Mn e Zn na camada superficial de perfis de solos e concluiu que os raios iônicos têm papel importante nesta separação e encontrou correlação positiva entre a quantidade de metal extraída e o teor de argila das amostras, em virtude da diminuição dos raios iônicos dos elementos. A relação foi linear com o

número de coordenação igual a 6 (Ca, Cu, Cr, Mn e Zn). Durante os processos de intemperismo e de formação do solo, eles são aprisionados em posições octaédricas nos minerais secundários, sendo mais fortemente retidos quanto menor o seu tamanho. Os elementos com o número de coordenação maior que seis são muito grandes para ocupar essas posições e, portanto, são mais bem correlacionados com a quantidade de matéria orgânica. O Pb e o Cd mostraram um padrão de distribuição semelhante ao dos teores de matéria orgânica, evidenciando sua ligação com o material humificado.

De maneira geral, a presença de metais pesados de origem genética é generalizada nos solos, embora os valores médios da concentração natural de elementos inorgânicos tóxicos, no âmbito mundial, são bastante heterogêneos (Tabela 2.5). No Brasil, alguns poucos levantamentos sobre teores totais de metais no solo foram concluídos. FADIGAS *et al.*, (2002), utilizaram 162 amostras das principais ordens de solos do Brasil (especialmente Latossolos e Argissolos) e mostraram que, à exceção do Cd, as concentrações médias de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn são inferiores àqueles reportados pela literatura internacional. CAMPOS *et al.* (2003) reportam as seguintes concentrações (média e \pm desvio padrão em mg kg^{-1}) dos metais pesados (pelo método USEPA – 3051 A): Cd = $0,66 \pm 0,19$; Cu = $65 \pm 7,4$; Ni = 18 ± 12 ; Pb = 22 ± 9 e Zn = 39 ± 24 . Vale ressaltar que os valores encontrados para Pb, por estes autores, foram em média, 29% maiores daqueles relatados por PIERANGELI *et al.* (2001) que trabalharam com solos semelhantes, porém usando água régia para a digestão de suas amostras. Essas discrepâncias na concentração total de um determinado metal pesado e/ou vários metais pesados podem ser obtidas em uma mesma amostra, devido a diferenças dos métodos utilizados para a abertura dessas amostras.

Tabela 2.3: Composição química das rochas ígneas em mg kg⁻¹.

Elemento	Número Atômico	Ultramáficas	Basaltos	Granitos com Alto teor Ca	Granitos com baixo teor Ca
Li	3	0,5	16	24	40
Be	4	0,2	0,7	2	3
B	5	2	5	9	10
F	9	100	385	520	850
Na	110	4,9	18,7	28,4	25,8
Mg	120	232	45,5	9,4	1,6
Al	130	12	828	82	72
Si	140	198	235	314	350
P	15	195	1.130	920	600
S	16	200	300	300	300
Cl	17	45	55	130	200
K	190	0,17	8,3	25,2	42
Ca	200	16	72	25,3	5,1
Ti	22	300	11.400	3.400	1.200
Cr	24	1.800	185	22	4
Mn	25	1.560	1.750	540	390
Fe	260	96,4	86	29,6	14,2
Ni	28	2.000	145	15	4
Cu	29	15	94	30	10
Zn	30	40	118	60	40
As	33	0,8	2,2	1,9	1,5
Cd	48	0,05	0,21	0,13	0,13
Sb	51	0,1	0,6	0,2	0,2
Hg	80	0,01	0,09	0,08	0,08
Ti	81	0,04	0,21	0,72	2,3
Pb	82	0,5	7	15	19

Fonte: ALLEONI *et al.*(2005), Modificado de FAURE (1991)

Tabela 2.4: Minerais Metálicos mais comuns e os associados

Elemento	Mineral	Fórmula	Metais associados
	Pirita	FeS ₂	Co, Ni, As, Au, Cu
As	Arsenopirita	FeAsS	Au, Ag, Sb, Hg, U, Bi, Mo, Sn, Cu
Zn	Esfalerita	ZnS	Zn, Pb, Cu, Cd, As, Se, Sb, Ag, Au, In
Cu	Calcopirita	CuFeS ₂	Zn, Pb, Cd, As, Se, Sb, Ni, Pt, Mo, Au, Te
Pb	Galena	PbS	Ag, Zn, Cu, Cd, Sb, Tl, Se, Te
Mn	Manganosita	MnO ₂	Fe, Co, Ni, Pb, Zn
Ni	Pentlandita	(Ni,Fe) ₉ S ₈	Co, Cr, As, Pt, Se, Te
Cr	Cromita	FeCr ₂ O ₄	Ni, Co
Hg	Cinábrio	HgS	Sb, Se, Te, Ag, Zn, Pb

Fonte: ALLEONI *et al.*(2005), Adaptado de UYTENBOGAARTDT & BURKE (1971)

Tabela 2.5: Elementos e faixas de teores encontrados nos minerais formadores de rochas.

Mineral	Teor (g kg ⁻¹)			
	> 10	1 – 10	0,1 – 1,0	< 0,1
Olivina		Ni, Mn	Ca, Al, Cr, Ti, P, Co	Zn, V, Cu, Se
Piroxênio		Ti, Na, Mn, K	Cr, V, Ni, Cl, Sr	P, Cu, Co, Zn, Li, Rb, Ba
Plagioclásio	K	Sr	Ba, Rb, Ti, Mn	P, Ga, V, Zn, Ni, Pb, Cu, Li
Anfibólio		Ti, F, K, Mn, Cl, Rb	Zn, Cr, V, Sr, Ni	Ba, Cu, p, Co, Ga, Pb, Li, B
Biotita	Ti, F	Ca, Na, Ba, Mn, Rb	Cl, Zn, V, Cr, Li, Ni	Cu, Sn, Sr, Co, P, Ga
Feldspato	Na	Ca, Ba, Sr	Rb, Ti	Pb, Ga, V, Zn, Ni, Cu, Li
Muscovita		Ti, Na, Fe, Ba, Rb, Li	Cr, Mn, V	Zn, Sn, Cu, B, Nb
Quartzo			Cs, Ga	Fe, Mg, Al, Ti, Na, B, Ga, Ge, Mn, Zn

Fonte: ALLEONI *et al.*(2005), Modificado de SMITH & HUYKK (1993)

2.2.3. COMPORTAMENTO DOS METAIS PESADOS NO SOLO E FITODISPONIBILIDADE

A concentração natural dos metais pesados potencialmente tóxicos no solo varia muito com o tempo de intemperismo e a composição química do material de origem. A composição elementar total no solo tem utilidade limitada, mas é importante conhecê-la para se ter uma idéia de seu teor no ambiente tanto em estudos de contaminação e poluição, como em estudos pedológicos. É importante destacar que: se um metal pesado

no solo pode representar um perigo eminente à entrada na cadeia alimentar, é importante avaliar os seus teores disponíveis ou solúveis uma vez que eles vão estar relacionados com a mobilidade e a absorção pelas plantas (CAMARGO, *et al.*, 2001).

A mobilidade e a disponibilidade dos metais pesados no solo estão mais relacionadas com os teores solúveis dos elementos do que com seus valores totais. Seja qual for o caminho pelo qual o elemento alcança o solo, a composição total é de pouca utilidade para avaliar a sua disponibilidade às plantas. Um exemplo ilustrativo desta condição é a deficiência (muitas vezes detectadas) de Fe e a de Mn em plantas, não obstante o fato desses metais se encontrarem em quantidades relativamente altas nos solos tropicais, bastantes intemperizados.

Em relação à biodisponibilidade de metais pesados nos solos, a base científica para o seu adequado uso na avaliação de riscos ecológicos em locais contaminados ainda é muito controvertida. Segundo SOARES (2004), em termos gerais, *biodisponibilidade* é a expressão quantitativa que indica de que a concentração total do contaminante de interesse não é um bom indicador da toxicidade aos organismos (NOLAN *et al.*, 2003). Biodisponibilidade deve ser tratada como um mecanismo dinâmico, composto, no mínimo, por duas fases distintas: processos de dessorção (físico-quimicamente) mediados, e um processo de absorção (fisiologicamente governado) (PEIJNENBURG *et al.*, 1997). Esta distinção tem sido aplicada para ambientes aquáticos, mas, para o compartimento solo, a influência quantitativa dos seus constituintes sobre a retenção do contaminante é muito maior. Com respeito a essa abordagem, HAMELINK *et al.* (1994), propuseram uma primeira distinção, sugerindo o uso dos termos “*disponibilidade ambiental*” e “*biodisponibilidade ambiental*”, sendo que o último requer a identificação da espécie biótica.

Visando substituir o vago conceito de biodisponibilidade (cuja complexidade se acentua pela necessidade de definição das várias rotas de absorção/exposição dos diferentes organismos), pesquisadores propõe o conceito de “*biodisponibilidade toxicológica*” como termo coligado à redistribuição do contaminante no indivíduo e seus conseqüentes efeitos tóxicos. CAMARGO (em comunicação pessoal a SOARES (2004)) sugere com a intenção de evitar o uso de uma definição que suscite mais dúvidas do que esclarecimentos, de que, independentemente de seu destino ou rota, seja pela absorção pelas plantas, contato direto com organismos ou transporte, acompanhando o percolado do solo, será designada pelo termo “*geodisponibilidade*”.

A disponibilidade dos elementos às plantas e aos microrganismos depende essencialmente de sua presença na solução do solo. Esta presença é governada pela composição do solo, pela reação do solo, pelas condições de oxi-redução e pela cinética das reações, que dependem de atributos do solo e de suas tendências de formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e absorver minerais (CAMARGO, *et al.*, 2001).

A determinação da geodisponibilidade de metais pesados no solo passa obrigatoriamente pelo entendimento dos principais processos que controlam a compartimentalização desses elementos-traços entre as fases sólida e líquida (Figura 2.10). O acúmulo de elementos químicos na fase sólida do solo ocorre de diferentes maneiras e com diversos níveis energéticos, os quais estabelece maior ou menor reversibilidade de suas reações. Essas reações determinam a concentração do elemento que estará disponível na solução do solo e imediatamente disponível aos sistemas biológicos e compreendem basicamente os fenômenos: *adsorção/dessorção* e *precipitação/dissolução*. Esses processos são influenciados por diferentes atributos (Tabela 2.6), sendo o pH, o potencial redox e a complexação por ligantes (orgânicos e inorgânicos) os mais relevantes, pois além de afetarem diretamente a adsorção/dessorção e a precipitação/dissolução, são também os principais fatores que controlam a especiação dos elementos-traço em solução (Tabela 2.7), afetando, assim, sua reatividade (p.e: solubilidade, biodisponibilidade e mobilidade).

Outra importante reação química a que estão sujeitos determinados metais pesados em solos é a sua redução, sob o ambiente de baixo potencial redox (baixo p_e ou alta concentração de elétrons no meio). Em solos, as condições redox são classificadas como óxicas ($p_e > 7$, a pH 7,0), subóxicas ($2 < p_e < 7$, a pH 7,0) e anóxicas ($p_e < 2$, a pH 7,0). Na Tabela 2.7, são apresentados os estados de oxidação mais comuns, sob condições de pH ácido ou alcalino, de alguns metais pesados potencialmente tóxicos, enquanto que na Tabela 2.8 traz os mais ativos (excluindo Fe e Mn) em termos de transformação redox, bem como seus possíveis números de oxidação mais estáveis em solos.

Em geral, a maioria dos estudos sobre a retenção de metais pesados no solo aponta que os mecanismos de adsorção são reconhecidamente os determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (CHANG *et al.*, 2002; FORD *et al.*, 2001 e ROSS, 1994). Cátions, ânions e moléculas neutras são adsorvidos nas frações mineral e orgânica do solo. Este é o processo mais importante relacionado com a

disponibilidade dos elementos tóxicos. A adsorção controla a concentração dos íons e complexos na solução do solo, exercendo, então, grande influência na sua absorção pelas raízes das plantas e na sua disponibilidade para o ambiente. Neste contexto, destacam-se a adsorção não-específica, adsorção específica e complexação com o material orgânico do solo (CAMARGO, *et al.*, 2001).

O fenômeno da *adsorção* pode ser definido como o acúmulo de um determinado elemento químico ou qualquer substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se *adsorbato* o material que se acumula; *adsorvito* é o íon ou molécula em solução que tem o potencial de ser adsorvido (SPOSITO, 1989).

A força de retenção dos íons na interface solo-solução é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes e iônicas são mais fortemente retidos, e o fenômeno é chamado de *adsorção específica*. Quando a interação entre os íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (Van der Waals) sendo, portanto, caracterizada como *adsorção não específica, troca iônica* ou *ligação eletrostática* (MEURER *et al.*, 2000 e JI & LI, 1997).

Tabela 2.6: Impacto de atributos do solo na mobilidade de elementos-traços:

Atributo do solo	Base para o impacto	Impacto na mobilidade
Ligantes inorgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Ligantes orgânicos dissolvidos	Aumento da solubilidade do elemento-traço	Aumento
Baixo pH	Redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al, e Mn	Aumento
	Aumento na adsorção de ânions em óxidos de Fe, Al e Mn	Diminuição
	Precipitação crescente de oxiânions	Diminuição
Alto pH	Precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos do metal	Diminuição
	Aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn	Aumento
	Complexação crescente de alguns cátions por ligantes dissolvidos	Aumento
	Aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido	Diminuição
	Redução na adsorção de ânions	Aumento
Alto conteúdo de argila	Aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH)	Diminuição
Alto conteúdo de húmus	Aumento da complexação para a maioria dos cátions	Diminuição
Presença de óxidos ou de revestimentos de Fe, Al, ou Mn	Aumento na adsorção de cátions com o aumento de pH	Diminuição
	Aumento na adsorção de ânions com o decréscimo de pH	Diminuição
Redox	Diminuição da solubilidade em baixo pe na forma de sulfetos do metal quando na presença de S	Diminuição
	Aumento da solubilidade de óxidos e hidróxidos de metais divalentes quando comparados com os trivalentes	Aumento
	Diminuição na complexação em solução para os menores estados de oxidação	Aumento
	Redução na adsorção para os menores estados de oxidação	Aumento

Fonte: GUILHERME, *et al.*, (2005), Adaptado de Hayes & Traina (1998)

Tabela 2.7: Estados de oxidação representativos e especiação de elementos-traço na solução do solo:

Elemento	Solos ácidos	Solos alcalinos
Ag (I)	Ag ⁺ , AgCl ⁰	Ag ⁺ , "org"
As (III)	As(OH) ₃	AsO ₃ ³⁻
As (V)	H ₂ AsO ₄ ⁻	HAsO ₄ ²⁻
B (III)	B(OH) ₃	B(OH) ₄ ⁻
Ba (II)	Ba ²⁺	Ba ²⁺
Be (II)	Be ²⁺	Be(OH) ₃ ⁻ , Be(OH) ₄ ²⁻
Cd (II)	Cd ²⁺ , CdSO ₄ ⁰ , CdCl ⁺	Cd ²⁺ , CdCl ⁺ , CdSO ₄ ⁰ , CdHCO ₃ ⁺
Co (II)	Co ²⁺ , CoSO ₄ ⁰	Co(OH) ₂ ⁰
Cr (III)	Cr(OH) ²⁺	Cr(OH) ₄ ⁻
Cr (VI)	CrO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻
Cu (II)	org, Cu ²⁺ , CuCl ⁺	CuCO ₃ ⁰ , "org", CuHCO ₃ ⁺
Hg (II)	Hg ²⁺ , Hg(Cl) ₂ ⁰ , CH ₃ Hg ⁺ , org	Hg(OH) ₂ ⁰ , "org"
Mn (II)	Mn ²⁺ , MnSO ₄ ⁰ , org	Mn ²⁺ , MnSO ₄ ⁰ , MnCO ₃ ⁰ , MnHCO ₃ ⁺
Mo (V)	H ₂ MoO ₄ ⁰ , HMoO ₄ ⁻	HMoO ₄ ⁻ , Mo O ₄ ²⁻
Ni (II)	Ni ²⁺ , NiSO ₄ ⁰ , NiHCO ₃ ⁺ , org	NiCO ₃ ⁰ , NiHCO ₃ , Ni ²⁺
Pb (II)	Pb ²⁺ , org, PbSO ₄ ⁰ , PbHCO ₃ ⁺	PbCO ₃ ⁰ , PbHCO ₃ ⁺ , org, Pb(CO ₃) ₂ ²⁻ , PbOH ⁺
Sb (III)	Sb(OH) ₂ ⁺ , Sb(OH) ₃	Sb(OH) ₄ ⁻
Sb (V)	Sb(OH) ₅ ⁰ , Sb(OH) ₆ ⁻	Sb(OH) ₆ ⁻
Se (IV)	HSeO ₃ ⁻	SeO ₃ ²⁻
Se (VI)	SeO ₄ ²⁻	SeO ₄ ²⁻
V (IV)	VO ²⁺	Oxidado a compostos de V(V)
V (V)	VO ²⁺ , polivanadatos	VO ₂ (OH) ₂ ⁻ , VO ₃ (OH) ²⁻
Zn (II)	Zn ²⁺ , ZnSO ₄ ⁰ , org	ZnHCO ₃ ⁺ , ZnCO ₃ ⁰ , "org", Zn ²⁺ , ZnSO ₄ ⁰

"org" indica que o elemento pode estar predominantemente na forma orgânica.

Fonte: GUILHERME, et al., (2005), Adaptado de Hayes & Traina (1998)

Tabela 2.8 - Formas redox ativas de elementos-traço na solução do solo:

Elemento	Baixo pe	Alto pe
As (III,V)	AsO ₃ ³⁻ (AsH ₃ (g) ou As(CH ₃) ₃ (g))	As ₂ O ₄ ³⁻
Co (II,III)	Co ²⁺	Co ³⁺
Cr (III,VI)	Cr ³⁺	CrO ₄ ²⁻
Np (IV,V)	NpO ₂ (s)	NpO ₂ ⁺
Pu (III, IV,V, VI)	Pu ³⁺ , PuO ₂ (s)	PuO ₂ , PuO ₂ ⁺ , PuO ₂ ²⁺
Sb (III,V)	Sb(OH) ₂ ⁺	Sb(OH) ₆ ⁻
Se (IV,VI)	SeO ₃ ²⁻	SeO ₄ ²⁻
U (IV, VI)	UO ₂ (s)	UO ₂ ²⁺
V (IV, V)	VO²⁺	VO₂⁺

Fonte: GUILHERME, *et al.*, (2005), Adaptado de Hayes & Traina (1998)

Tabela 2.9 - Possíveis controladores da solubilidade de elementos-traço na solução do solo:

Elemento	Condições aeróbias	Condições anaeróbias
Ag	AgCl, Ag ₂ O (alto pH)	Ag, Ag ₂ S
As	Ca ₃ (AsO ₄) ₂ , Mg ₃ (AsO ₄) ₂ , As ₂ O ₅	As, As ₂ S ₃ , As ₂ O ₃
B	B ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Ba	BaSO ₄ , BaCO ₃	BaSO ₄ , BaCO ₃
Be	Be(OH) ₂ , BeSO ₄ , BeO	Be(OH) ₂
Cd	Cd(OH) ₂ , CdCO ₃	Cd, CdS
Co	Co(OH) ₂ , CoCO ₃ , CoSO ₄	Co(OH) ₂ , CoCO ₃ , CoSO ₄
Cr	Cr(OH) ₃ (pH baixo a neutro)	Cr(OH) ₃
Cu	CuO, Cu ₂ O, Cu(OH) ₂ CO ₃	Cu, CuS, Cu ₂ S
Hg	HgCl ₂ , HgO, Hg(OH) ₂	Hg, HgS
Mn	MnO ₂ , MnOOH, Mn ₃ O ₄	Mn(OH) ₂ , MnCO ₃ , MnS
Mo	FeMoO ₄	FeMoO ₄
Ni	NiO, NiCO ₃ , Ni(OH) ₂	Ni, NiS
Pb	PbO, PbCO ₃ , Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	Pb, PbS
Sb	Sb ₄ O ₆ , Sb(OH) ₃	Sb, Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ O ₃
Se	Muito solúvel	Se, SeO ₂
Si	SiO ₂	SiO ₂
Tl	Tl(OH) ₃ , Tl ₂ O ₃	Tl ₂ S, Tl ₂ O
V	V ₂ O ₅	V ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , V(OH) ₃
Zn	ZnO, Zn(OH) ₂ , ZnCO ₃ , ZnSO ₄	ZnS, Zn

Fonte: GUILHERME, *et al.*, (2005), Adaptado de Hayes & Traina (1998)

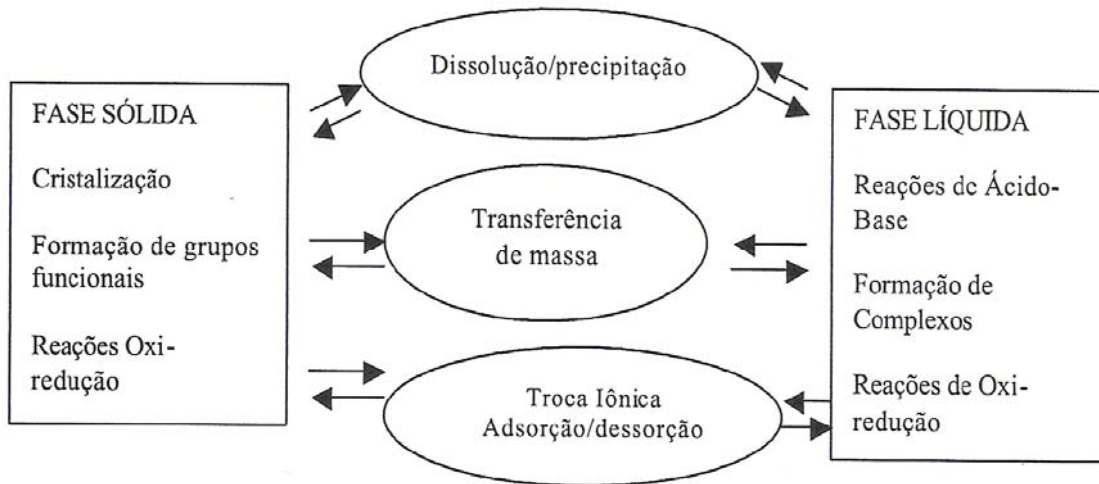


Figura 2.10: Tipos de interação entre as fases sólida e líquida do solo.

2.2.4. ADSORÇÃO NÃO ESPECÍFICA, TROCA IÔNICA OU LIGAÇÃO ELETROSTÁTICA

Todos os solos apresentam, invariavelmente, cargas nas superfícies de seus constituintes. De acordo com o princípio da eletroneutralidade, deve haver sempre uma quantidade equivalente de íons com carga contrária (contra-íons) adsorvidos na superfície dos colóides do solo. Sendo assim, a adsorção não-específica de íons é geralmente decorrente da troca iônica com as demais espécies iônicas (Ji & Li, 1997).

A maioria dos elementos (com algumas exceções, p.e: Mo) se encontra na solução do solo sob a forma de cátions, e sua adsorção depende, portanto da densidade de cargas negativas presentes na superfície dos colóides do solo. Na adsorção não-específica de cátions metálicos pelo solo, existe a formação de complexos de esfera externa. Neste tipo de mecanismo, o íon é atraído eletrostaticamente pelas superfícies carregadas do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo. Além disso, a interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, o que diminui a energia de ligação entre a superfície do solo e o elemento (SPOSITO, 1989). Em resumo, a adsorção não-específica, troca iônica ou ligação eletrostática, é relativamente fraca e pouco estável. Nesta reação os elétrons não são compartilhados, e a água de hidratação ou solvatação permanece. Os complexos

formados são classificados como de esfera externa e a adsorção é chamada de eletrostática. Como exemplos, podem-se citar os cátions trocáveis, como Ca, Mg, K e alguns ânions, como carbonato, nitrato e cloreto.

A quantidade de cátions que pode ser reversivelmente adsorvida de forma trocável no solo é chamada de Capacidade de Troca Catiônica (CTC). Este fenômeno tem certas características que merecem serem destacadas: 1) é reversível; 2) é controlado por difusão iônica; 3) é estequiométrico; 4) na maioria dos casos existe seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência. Um íon de raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um com o raio pequeno chega mais perto da superfície e assim a atração coulômbica é maior. Íons com maior valência têm maior força de deslocamento, exceção feita ao H^+ (CAMARGO, *et al.*, 2001).

A troca iônica é considerada um mecanismo de pequena influência na disponibilidade dos metais pesados, embora em algumas situações ela tenha sido apontada como um mecanismo importante (CAMARGO, *et al.*, 2001 e CUNHA, *et al.*, 1994).

2.2.5. ADSORÇÃO ESPECÍFICA

A adsorção específica é um fenômeno de elevada afinidade, envolvendo mecanismos de troca entre metais e ligantes da superfície dos colóides por meio de ligações covalentes ou iônicas, e tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à sua Capacidade de Troca de Cátions (CTC) (PHILIPS, 1999 e YONG, *et al.*, 1992).

Na adsorção específica de cátions, os íons penetram na estrutura do átomo e ligam-se por meio de ligações covalentes com os grupos O e OH da superfície do solo. Os principais tipos de ligações químicas envolvidas entre os átomos na adsorção específica são a *covalente* (onde ocorre o compartilhamento de elétrons de ambas as espécies iônicas envolvidas) e a *covalente-coordenada* (onde o compartilhamento ocorre somente por meio de uma das espécies iônicas envolvidas) (YONG, *et al.*, 1992).

A adsorção específica é de ocorrência comum entre os metais pesados, principalmente Cu, Zn, Co e Cd, e isso se deve ao pequeno raio iônico e a grande quantidade de cargas elétricas no núcleo atômico, notadamente de íons metálicos dos

grupos IB e IIB (YU, 1997). Em função de sua elevada polaridade, estes elementos apresentam maior habilidade em se deformar, quando comparados a outros elementos, como os metais alcalinos e alcalinos terrosos. Adicionalmente, os metais pesados ocorrem, invariavelmente, na forma de cátions hidratados, o que diminui a quantidade de cargas elétricas por íon, facilitando a aproximação desses elementos da superfície dos óxidos (YU, 1997).

A adsorção de cátions metálicos através da formação de complexos “internos” é o principal mecanismo da adsorção de metais pesados na superfície de óxidos, oxidróticos, hidróticos, silicatos amorfos, caulinita e colóides orgânicos (SPOSITO, 1989). Tal fato decorre do importante papel que apresenta a configuração eletrônica do grupo funcional da superfície e do cátion. Os metais pesados geralmente apresentam *orbitais d* livres, conseqüentemente, apresentam melhor acomodação de elétrons, maior potencial iônico e maior eletronegatividade, tendendo a formar predominantemente ligações covalentes, resultando a esses metais baixa mobilidade e biodisponibilidade no solo.

Os elementos que apresentam maior propensão à formação de hidróxidos estão mais sujeitos a formarem ligações do tipo adsorção específica. No solo, os oxi-hidróxidos de Fe, Al e Mn são os constituintes que se encontram mais envolvidos no processo de adsorção específica (BRUMMER, 1986). De uma maneira geral, os principais constituintes do solo responsáveis pela adsorção específica de metais são os óxidos. Dentre os diversos óxidos que ocorrem nos solos tropicais (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e hidróxidos), os que estão mais relacionados com o comportamento dos metais pesados são os óxidos de Fe e Mn. Hidróxidos de Al podem adsorver uma variedade de metais e, em alguns solos, sua importância pode ser até maior que a dos óxidos de Fe na retenção de metais (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). O mecanismo de adsorção envolve substituição isomórfica de cátions divalentes ou trivalentes por íons de Fe e Mn, reações de troca catiônica ou ainda em função da oxidação da superfície dos precipitados de óxidos. A importância do óxido de Mn na retenção de metais já foi reportada, sendo que em alguns estudos, a adsorção de metais pesados foi mais intensa do que nos óxidos de ferro (FU *et al.*, 1991; MCKENZIE, 1980 e McLAREN & CRAWFORD, 1973).

Dentre as evidências que indicam a formação de ligações fortes entre as superfícies dos óxidos cristalinos ou microcristalinos com metais pesados, têm-se a liberação de até dois íons H^+ para cada cátion adsorvido (MCKENZIE, 1980 e FORBES *et al.*, 1976) o alto grau de especificidade mostrado por certos óxidos com relação a determinados metais (KINNIBURGH *et al.*, 1976) e alterações nas propriedades de carga

superficial do óxido como resultado da adsorção (STUMM & MORGAN, 1981). Os sítios de adsorção dos metais pesados, na superfície dos óxidos, são específicos a baixas concentrações, e a energia de ligação é maior se comparada com os íons adsorvidos aos sítios de troca de argilominerais (CLARK & McBRIDE, 1984).

A retenção de metais é um processo competitivo entre os íons em solução e aqueles adsorvidos na superfície do solo. Conseqüentemente, a composição iônica da solução exerce grande efeito na adsorção desses íons nas partículas do solo (ECHEVERRIA *et al.*, 1998 e MURALY & AYLMOORE, 1983). Devido a vários fatores envolvidos incluindo o tipo de adsorbato e as condições do solo (concentração do metal, pH em solução, eletrólito suporte, força iônica, etc.) diferentes seqüências de afinidade podem surgir, sendo praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal.

Com relação a solos altamente intemperizados, GOMES *et al.* (2001), avaliaram a seqüência de seletividade de adsorção competitiva de alguns metais pesados nas principais classes de solos brasileiros e discriminaram duas seqüências mais comuns de seletividade: Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni e Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn. No geral, Cr, Pb e Cu foram os cátions metálicos retidos com maior força, ao passo que Cd, Ni e Zn foram menos influenciados pela competição.

2.2.6. PRECIPITAÇÃO E DISSOLUÇÃO

Quando as condições físico-químicas do solo se encontram favoráveis e a concentração de determinados íons se apresenta suficientemente alta, ocorre a precipitação de metais pesados e/ou elementos traços na forma de compostos insolúveis (formação de fases sólidas). Estes compostos acabam, por muitas vezes, sendo os principais controladores da solubilidade dos elementos na solução do solo e, conseqüentemente de sua biodisponibilidade (LINDSAY, 1979).

As reações de precipitação e dissolução são geralmente descritas pelo produto da solubilidade, quando um sólido dissolve-se para formar o soluto nesta solução. Esse fenômeno está normalmente associado a solos alcalinos e calcários, com concentrações relativamente altas de metais pesados, além de condições que favoreçam a baixa solubilidade desses metais ou sítios reduzidos de adsorção específica (ROSS, 1994 e BRÜMMER *et al.*, 1983).

Tanto a precipitação/dissolução como a adsorção/dessorção são mecanismos influenciados pela acidez e pelo potencial redox do solo. Teoricamente, o processo de

precipitação/dissolução ocorre em um determinado pH e, de maneira contrária a adsorção, é menos dependente da quantidade de reagente ou diferentes superfícies minerais presentes no solo (ROSS, 1994).

2.2.7. CORRELAÇÃO ENTRE OS ATRIBUTOS DO SOLO E DA SOLUÇÃO DO SOLO E RETENÇÃO DE METAIS PESADOS

A maioria dos estudos de adsorção de metais pesados no solo tem como finalidade correlacionar o comportamento e a dinâmica desses elementos em função de atributos do solo e atributos da solução do solo.

Atributos do solo:

Em função das características químicas, físicas e mineralógicas que os solos podem apresentar e da seletividade de cada elemento por sítios de adsorção, é comum encontrarmos resultados divergentes quanto aos atributos do solo que melhor correlacionam com a adsorção destes elementos. No entanto, a quantidade retida da maioria dos metais pesados correlaciona-se positivamente com matéria orgânica, Capacidade de Troca de Cátions, superfície específica, conteúdo de argila e teor de óxidos.

Atributos da solução do solo:

Os atributos da solução do solo que afetam a disponibilidade de metais são pH, composição e força iônica da solução, espécies e concentrações dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (HARTER & NAIDU, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes, haja vista que está positivamente correlacionado com a adsorção de metais no solo (ROSS, 1994; BASTA & TABATABAI, 1992; HARTER, 1983 e McBRIDE & BLASIAK, 1979). Em solos altamente intemperizados, o pH modifica a superfície de carga dos colóides, regulando, juntamente com outros atributos, a magnitude da adsorção nesses solos (NAIDU *et al.*, 1994). No entanto, tal magnitude varia conforme o metal e o tipo de solo. A adsorção de metais

pesados em relação ao atributo pH em diversos solos, depende da classe que esteja classificado o solo, pois solos ricos em matéria orgânica como o Podzol pode ter a adsorção de vários metais praticamente constante em grande faixa de pH, ao passo que solos com muito pouca matéria orgânica ao longo do perfil, a retenção de metais pesados mostram-se altamente relacionadas com o aumento do pH (BASTA & TABATABAI, 1992).

2.3. EXTRATORES QUÍMICOS PARA METAIS PESADOS

Em estudos ambientais, além da quantificação total das concentrações de metais pesados de interesse de contaminação, é muito importante, a análise das formas de ligação que estes metais estão na matriz do solo. A análise dessas formas de ligação fornece muita informação sobre a mobilidade do metal pesado, e sobre sua disponibilidade ou toxidez. Entretanto, determinar as formas de ligação do metal pesado ao solo é praticamente impossível. Várias técnicas são utilizadas para fracionar os metais ligados aos solos e sedimentos e uma dessas técnicas consiste na extração simples, em que são utilizados um ou mais extratores químicos seletivos (em apenas uma extração) para diagnosticar a deficiência ou toxidez de um metal-traço. Alguns desses procedimentos quantificam espécies ou fases funcionalmente definidas como “disponíveis às plantas”. Embora muitos desses métodos de extração simples sejam bem estabelecidos, eles têm limitações, pois tendem ser específico a um determinado elemento, sendo relevante somente para uma cultura ou planta específica ou um tipo de solo. Há também pequenas, mais significativas, variações metodológicas na aplicação de procedimentos nominalmente idênticos por laboratórios em diferentes países (AMARAL-SOBRINHO, 2009 e ABREU *et al.*, 2002).

De maneira geral, os extratores que quantificam os metais disponíveis são divididos em seis categorias: água ou extrato de saturação; soluções salinas; soluções ácidas; soluções complexantes; oxidantes/redutoras e os combinados, este último como sendo uma combinação de dois ou mais reagentes representantes das categorias anteriores. A quantidade de metais extraída do solo por essas soluções irá depender da concentração dos componentes da solução extratora, do tempo de extração, da relação solo-solução, da temperatura de extração, do tempo e do tipo de agitação, entre outros. Variações nas condições de extração levam a diferenças nas quantidades extraídas de metais pesados por um método específico (ABREU *et al.*, 2002).

2.3.1 EXTRATORES SALINOS

Por causa de sua baixa capacidade de extração de metais em solos, os extratores salinos eram muito pouco utilizados, pois tinham a determinação dos metais por técnicas instrumentais comuns, dificultada. Na atualidade, com o advento de novas técnicas instrumentais, muito mais sensíveis, a utilização de extratores salinos passa a ser realizadas como prática mais rotineira nos laboratórios de solos.

Diversas soluções salinas, tamponadas ou não a vários valores de pH, são utilizadas na extração de metais. Essas soluções extraem preferencialmente os metais dos sítios de troca iônica do solo. Uma das soluções mais empregadas é o acetato de amônio, que extrai Mn, Ni, Cd e Pb. Outras soluções relativamente fortes de cloretos ou nitratos de K, Ca, Mg e Ba. O cloreto de amônio também tem sido utilizado para avaliar a disponibilidade de metais no solo. Também na atualidade, têm-se usado na remoção de alguns metais específicos os sais também específicos, sendo esses sais de cátions mais fracos, tais como o Cu ou Pb, capazes de deslocar cátions similares dos sítios orgânicos ou inorgânicos, onde eles estão retidos por forças parcialmente covalentes.

2.3.2 EXTRATORES QUELANTES

Os agentes quelantes combinam-se com os íons metálicos em solução, formando complexos solúveis e diminuindo a sua atividade iônica na solução do solo. Em consequência, os íons desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para estabelecer o equilíbrio das forças iônicas na solução. Os extratores quelantes são utilizados com o objetivo de extrair maiores quantidades dos teores lábeis dos micronutrientes de interesse agrícola, porém sem dissolver as formas não-lábeis. Os quelantes mais utilizados nos laboratórios de solos são o DTPA e o EDTA.

2.3.3 EXTRATORES ÁCIDOS

O princípio da extração com as soluções ácidas se baseia-se na dissolução dos minerais de argila, o que dificulta a definição das formas extraídas. A quantidade de metais solubilizados do solo pelas soluções ácidas irá depender da concentração de ácido,

do tempo de extração e da relação solo:solução, entre outros. As soluções concentradas de ácidos fortes têm sido evitadas porque geralmente extraem metais não-lábeis da fase sólida. As soluções diluídas de ácidos fortes removem os metais da solução do solo, dos sítios de troca e parte daqueles complexados ou adsorvidos (ABREU *et al*, 2002). As soluções ácidas mais testadas para a extração de metais são as de ácido clorídrico e a de Mehlich-1 e às vezes Mehlich-3.

2.3.4 EXTRATORES OXIDANTES/REDUTORES

Alguns metais no solo são fortemente ligados aos óxidos de Fe e Mn, e agentes redutores poderão ser utilizados para solubilizar esses minerais e liberar os metais associados. Exemplos desses reagentes são: a hidroquinona, a hidroxilamina acidificada, o oxalato acidificado e as soluções de ditionito-citrato, que freqüentemente são usados em esquemas de fracionamento de metais.

2.3.5 EXTRAÇÃO QUÍMICA SELETIVA

Também conhecida como extração seqüencial, é utilizada para avaliar o comportamento dos elementos-traços no solo. Nesta metodologia, um grupo de reagentes é utilizada para distinguir os cátions metálicos ligados e associados a diferentes formas químicas do solo, a saber: cátions metálicos solúveis, trocáveis, adsorvidos especificamente aos óxidos de Al, Fe, Mn e matéria orgânica e os oclusos. Supõe-se que eles sejam hábeis em extrair sucessivamente as frações de metais nas diferentes formas. Conceitualmente, o material sólido pode ser fracionado em formas específicas, a qual pode ser seletivamente extraída pelo uso de reagentes apropriados (TESSIER *et al.*, 1979 citado por AMARAL-SOBRINHO, 2009).

2.4. AGENTES QUELANTES E AMENIZANTES

Muitas vezes o(s) metal(is) pesado(s) de interesse para descontaminação ambiental em um solo, pode se apresentar neste solo em concentrações muito baixas ou dependendo da característica do elemento (p.e: Pb), pouco solúveis, e portanto pouco biodisponíveis para o uso efetivo da técnica de fitoextração. Outras vezes, o(s) metal(is)

pesado(s) pode ocorrer exatamente numa concentração muito alta e muito biodisponível às plantas causando fitotoxicidade as mesmas e em casos mais severos o não estabelecimento de nenhuma cobertura vegetal na área. Pra minimizar esses extremos, pode-se utilizar agentes quelantes para aumentar a biodisponibilidade do metal no meio ou lançar mão da utilização de agentes amenizantes exatamente para imobilizar os metais na matriz do solo e diminuir sua biodisponibilidade para as plantas.

2.4.1 AGENTES QUELANTES

A descontaminação de áreas com teores elevados de metais pesados pela utilização de técnicas de remediação “*in situ*” como a fitorremediação, tem atraído à atenção da comunidade científica, principalmente pelas vantagens oferecidas em relação às técnicas tradicionais de engenharia. Entretanto, muitas vezes a absorção dos metais pelas plantas é limitada pela baixa solubilidade e difusão destes no solo e para a superfície das raízes. Neste contexto, torna-se importante o uso de agentes complexantes, a fim de aumentar a absorção dos metais pelas plantas e facilitar o processo de fitorremediação.

No solo, os metais pesados são encontrados em diversas formas: como íon livre ou complexo solúvel na solução do solo; adsorvidos especificamente ou não aos constituintes inorgânicos; ligados à matéria orgânica do solo; precipitados com óxidos, hidróxidos e carbonatos; e constituintes da estrutura dos silicatos (LASAT, 2000).

Dentre as várias formas dos metais existentes no solo são considerados disponíveis as da solução do solo (íon livre, e na grande maioria como complexo solúvel) e a adsorvida não especificamente aos constituintes inorgânicos e orgânicos. As formas associadas à matéria orgânica, precipitadas com os óxi-hidróxidos e carbonatos e a estrutural (constituintes da estrutura de silicatos) são muito pouco disponíveis às plantas (LASAT, 2000). Para os metais pesados, os íons livres são, provavelmente, as espécies mais disponíveis para as plantas e para a comunidade microbiana, enquanto que os complexos com metais pesados são, geralmente, importantes para a mobilidade destes elementos (CHANEY, 1988).

Uma das principais dificuldades da fitoextração está em manter altas taxas de metais pesados na solução do solo (SHEN, *et al.*, 2002; JARVIS, *et al.*, 2001; EPSTEIN, *et al.*, 1999; HUANG, *et al.*, 1997 e BLAYLOCK, *et al.*, 1997). Alguns autores como SHEN *et al.*, (2002) e VASSIL *et al.* (1998), têm sugerido a utilização de agentes quelantes que

podem desorver os metais pesados da matriz do solo para formar complexos solúveis na solução do solo, aumentando assim a absorção nos vegetais. O aumento dos metais pesados na solução do solo está diretamente associado ao seu aumento no xilema das plantas, a sua translocação das raízes para a parte aérea e à acumulação nas plantas. Isso ocorre porque o quelante mantém constantes os suprimentos dos metais pesados livres para a absorção pelas raízes (HUANG, *et al.*, 1997). A adição de agentes quelantes sintéticos para fitoextração, aumenta a disponibilidade de metais no solo e eleva sua concentração na planta. No entanto, a baixa biodegradabilidade de alguns quelantes sintéticos resulta em alto risco ambiental. Uma alternativa para os quelantes sintéticos pode ser os quelantes naturais, que são mais rapidamente degradados no solo (LASAT, 2000).

Existem vários agentes quelantes tais como: EDTA, HEDTA, EGTA, DTPA, EDDHA e EDDS (LESTAN & GRICMAN, 2002 e HUANG, *et al.*, 1997) que funcionam diferentemente para cada tipo de metal e podem ser aplicados ao solo com a finalidade de complexar os metais deixando-os mais fitodisponíveis. Contudo, importantes fatores devem preceder a escolha do quelante: o reagente deve formar complexos estáveis; a biodegradabilidade do agente quelante deve ser baixa; o complexo metálico formado não deve ser adsorvido na superfície do solo; o agente quelante deve ter baixa toxicidade e potencial dano ao meio ambiente; e o agente quelante deve ter boa relação custo/benefício (PETERS & SHEM, 1995).

O EDTA tem sido o agente complexante mais empregado para aumentar a solubilidade e difusão dos metais pesados no solo com o objetivo de aumentar a absorção dos metais pelas plantas, devido a sua eficiência em solubilizar vários metais. Porém, é também um composto recalcitrante de degradação lenta, permanecendo a maior parte do tempo ativo no solo na forma de complexo-metal, havendo risco de contaminação das águas subterrâneas, e por isso o seu uso tem sido questionado (EGLI, 2001). Diversos aspectos relativos à utilização de agentes complexantes ao solo ainda permanecem obscuros uma vez que, detalhes quanto ao seu comportamento no solo são pouco conhecidos e não há ainda consenso sobre as quantidades e as formas de aplicações mais adequadas. Além do mais, os quelantes podem causar efeitos indesejáveis como a fitotoxicidade e a lixiviação dos metais, contaminando os lençóis freáticos. Neste contexto, a busca de agentes complexantes alternativos, com propriedades complexantes fortes e mais biodegradáveis, como por exemplo, o EDDS, necessita ser adequadamente avaliado. Em substituição ao EDTA, o complexante EDDS (ácido [S,S] etileno diaminosuccínico),

que apresenta boa degradabilidade e cuja meia vida está na faixa de 2,5 dias, torna-se uma alternativa (SCHOWANEK, *et al.*, 1997). SANTOS *et al.* (2007), avaliaram a eficiência do agente complexante EDDS em confronto com EDTA na solubilização de metais pesados em amostras de solos contaminados com teores elevados desses metais e concluíram que de modo geral, o EDDS foi mais eficiente que o EDTA em extrair Cu, Fe e Ni do solo, enquanto o EDTA se mostrou ligeiramente superior ao EDDS na extração de Zn e Cd do solo e sugerem que o EDDS, por ser mais biodegradável, deva ter seu uso preferido em programas de fitorremediação auxiliada por agentes complexantes.

2.4.2 AGENTES AMENIZANTES

Muitas vezes, os metais pesados no solo estão em concentrações altas ou muito altas e como consequência nenhuma vegetação se estabelece no local contaminado. Por este motivo, se não se estabelecer técnicas que ajudem no desenho do projeto de fitorremediação, este pode não atingir os seus objetivos que é de fitoextrair esses metais do solo. Para que os objetivos da fitorremediação sejam atingidos, tornam-se necessários muitas vezes a utilização de agentes químicos que mitiguem os efeitos tóxicos proporcionados pelo excesso de metais pesados no solo.

Os amenizantes usados podem ser similares aos usados na agricultura (ex: calcário, fosfatos, materiais orgânicos, etc.), entretanto, as taxas de aplicação necessárias para a inativação dos contaminantes metálicos são muitas vezes maiores do que as utilizadas para fertilizar ou fazer a calagem do solo para fins agrícolas (ACCIOLY, 2001). De acordo com GRIFFITH *et al.*, 1994, os êxitos nos processos de revegetação de áreas impactadas estão condicionadas à correção da acidez ou alcalinidade de fertilidade do solo e à adição de matéria orgânica, que darão condições para haver maiores atividades microbianas e desenvolvimento vegetal.

Os amenizantes quando adicionados ao solo, convertem as frações solúveis e trocáveis dos metais em formas mais estáveis (menos lábeis), diminuindo a biodisponibilidade e a toxicidade às plantas (MENCH *et al.*, 1999). A forma dos contaminantes geralmente é alterada através de processos de precipitação, complexação e transformação redox. A redução da disponibilidade desses elementos se dá por reação direta de superfície por efeito do pH ou de ambos (VANGRONSVELD & CUNNINGHAM, 1999). Os amenizantes mais comuns incluem os fosfatos (H_3PO_4 e fosfatos de cálcio), calcário, óxidos de Fe e Mn, e materiais orgânicos como lodos e compostos orgânicos.

Mais recentemente, outros materiais naturais ou sintéticos têm sido avaliados para diminuir a mobilidade e biodisponibilidade do metal pesado, como aluminossilicatos (zeólitas, beringita, argilas) e escórias, dentre outros (VANGRONSVELD & RUTTENS, 1999 e WHITBREAD-ABRUTAT, 1997).

2.5. WETLAND

Segundo TINER (1999), *wetland* é um termo genérico utilizado para definir um universo de habitats úmidos, que são conhecidos sob diversas denominações, como banhados, pântanos, brejos, zonas alagadiças, charcos, manguesais e áreas similares, estando sujeitos a inundações periódicas ou permanentes, que mantém o solo suficientemente saturado para o estabelecimento de plantas macrófilas e o desenvolvimento de solos hidromórficos. Estas condições influenciam no controle de toda a biota (plantas, animais e microrganismos) aliado às especificações de diferentes regimes hidrológicos, clima e geomorfologia (KADLEC & KNIGHT, 1996).

Alguns *wetland* estão entre os maiores sistemas naturais produtivos da terra e são de vital importância para a conservação da biodiversidade do planeta, entre os quais podem-se destacar no Brasil os manguezais (que ocupam grande faixa do litoral brasileiro), os igarapés da Amazônia e o pantanal Mato-grossense.

Os *wetlands* podem ser naturais ou construídos para o controle da poluição das águas e estão se tornando uma tecnologia global. Levantamentos realizados, recentemente, indicaram a existência de mais de 6.000 *wetlands* construídos para tratamento de resíduos domésticos na Europa, enquanto que na América do Norte já são mais de 1.000 *wetlands* controlando a poluição de resíduos industriais e domésticos. Por outro lado, no Brasil, África, Ásia e Austrália o número de *wetlands* construídas para o tratamento de resíduos tem aumentado rapidamente (KNIGHT & KADLEC, 2000).

A tecnologia de construção de *wetlands* teve início a partir do movimento ambientalista da década de 70, e teve como objetivo primordial a produção de habitats e desenvolvimento de técnicas naturais e baratas para o controle da qualidade da água (KADLEC & KNIGHT, 1996).

Segundo a USEPA (1990), as *wetlands* construídas têm as mesmas características positivas das zonas úmidas. Além disso, seus aspectos negativos são controlados, se tornando uma alternativa efetiva de baixo custo. Desta forma, as construções das

wetlands para tratamento de efluentes líquidos podem ser edificadas em qualquer lugar por meio de projeto de controle hidráulico compatível e considerando as limitações geográficas das espécies vegetais.

Os *wetlands* construídos com macrófitas podem ser classificados como de fluxo superficial, fluxo sub-superficial horizontal e fluxo sub-superficial vertical. Os modelos construtivos abordados por BRIX (1993), são classificados por VYMAZAL (1998) e sistematizado por ANJOS (2003), de acordo com a forma de vida e domínio das macrófitas, e apresentam as seguintes formas:

a) Sistemas que utilizam macrófitas aquáticas flutuantes são construídos normalmente em canais longos e estreitos com aproximadamente 0,70 m de profundidade;

b) Sistemas que utilizam macrófitas aquáticas emergentes podem ser ilustrados nas três seguintes formas:

- macrófitas emergentes com fluxo superficial: caracteriza-se pelo fluxo superficial das águas com plantas emergentes;

- macrófitas emergentes com fluxo sub-superficial horizontal: caracteriza-se por apresentar um fluxo horizontal em substrato formado por pedras e plantas emergentes;

- macrófitas fixas submersas: caracteriza-se por apresentar fluxo vertical em uma camada de solo sobre brita no qual são cultivadas plantas emergentes;

c) Sistemas com macrófitas fixas submersas, onde a lâmina d'água varia em torno de um metro e as macrófitas são cultivadas em um substrato com solo especial;

d) Sistema DHS (Despoluição Hídrica com Solos): são *wetlands* construídos com solos denominados de filtrantes, pois apresentam camadas superpostas de brita, pedrisco e solo cultivado com arroz. Os solos filtrantes devem ter características especiais, isto é, alto coeficiente de condutividade hidráulica e alta capacidade de troca catiônica;

e) Sistemas de *wetlands* combinadas são junções de diferentes formas de *wetlands* para a resolução de casos que dependam da qualidade dos recursos hídricos, da área disponível, do interesse na utilização da biomassa produzida e do paisagismo.

No Brasil, o aguapé (*Eichhornia crassipes*), macrófita da família das Pontederiaceas, tem sido intensamente utilizada no tratamento de efluentes industriais e sanitários. O aguapé é nativo do Brasil e prolifera abundantemente durante todo o ano. A ação despoluidora do aguapé é realizada por três mecanismos que são:

a) a ação filtrante (adsorvente) em suas raízes;

b) absorção ativa de poluentes, como metais pesados, compostos organoclorados, organofosforados e fenóis;

c) oxigenação do corpo hídrico por meio de sua parte aérea (ROQUETE PINTO, 1998).

A água é o maior vetor de transporte de metais pesados na litosfera, no qual os sólidos presentes no solo, águas superficiais e subterrâneas podem conduzir significantes quantidades de metais tóxicos, proporcionando a interação com vários ciclos hídricos e processos biogeoquímicos.

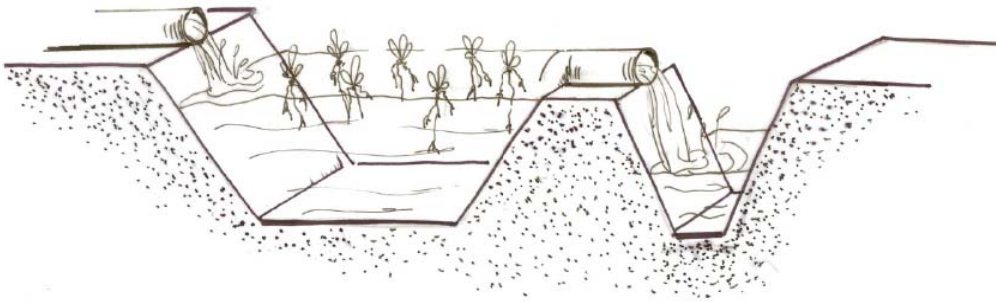


Figura 2.11: Sistema baseado em macrófitas aquáticas flutuantes (enraizadas ou livres).

Fonte: ANDRADE, *et al.*, (2007).

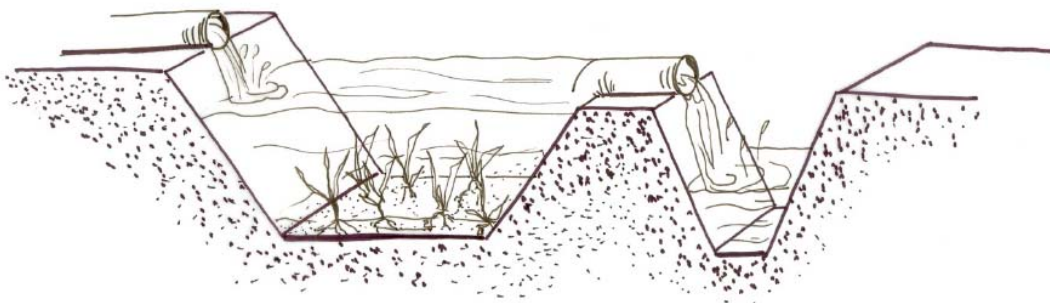


Figura 2.12: Sistema baseado em macrófitas aquáticas submersas.

Fonte: ANDRADE, *et al.*, (2007).

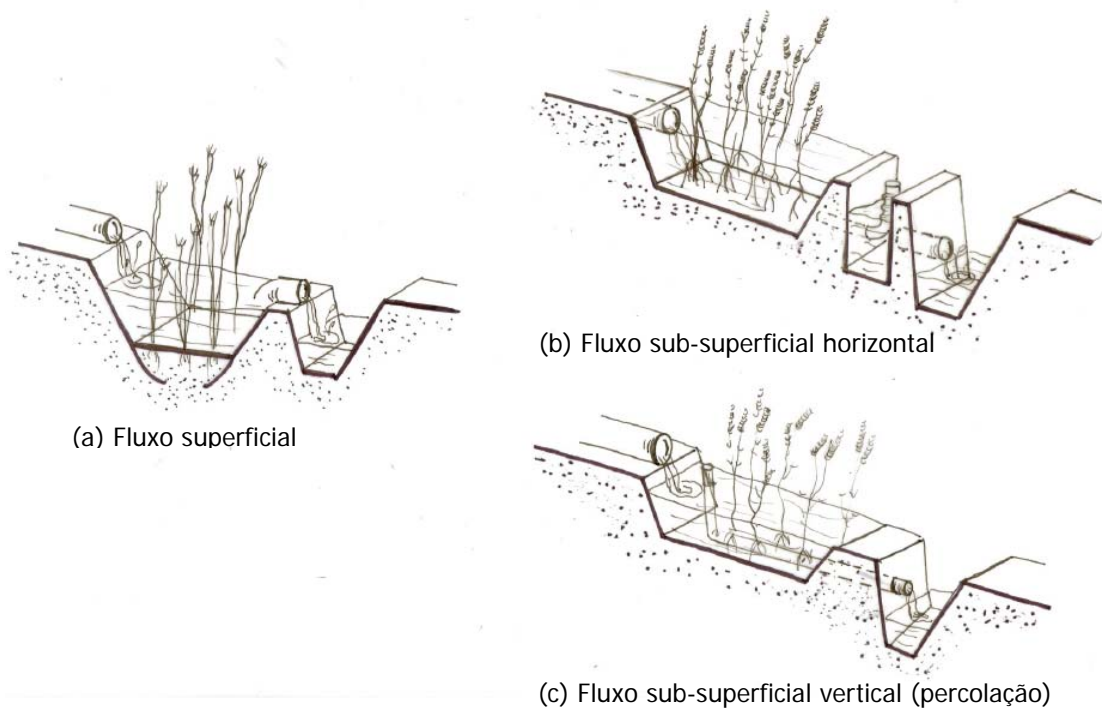


Figura 2.13: Sistemas baseados em macrófitas aquáticas emergentes.

Fonte: ANDRADE, *et al.*, (2007).

Alguns fatores tendem a afetar a toxicidade dos metais pesados na vida aquática, tais como:

a) a forma do metal na água (dissolvido ou como particulado);

b) a presença de outros metais ou substâncias como as reações de íons Na^+ , Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} que reduz a toxicidade quando associado com os íons Pb^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} . Porém, o efeito contrário pode ocorrer quando estão presentes pares de metais, como Ni e Zn, Cd e Zn, Cu e Zn e Cu e Cd que juntos são mais tóxicos do que sua toxicidade individual.

Nos sistemas aquáticos, os metais pesados catiônicos tendem à dissolução quando o pH decresce, enquanto com o aumento do pH, ocorre a precipitação dos metais catiônicos até um certo limite, quando são novamente solubilizados.

A estocagem da água nas *wetlands* naturais ou construídas é determinada, preponderantemente, pela entrada de água (*Inflow*) e saída da água (*Outflow*) do sistema, associada com as características básicas de cada *wetland*. Estes fatores definem o

tempo de residência das águas dentro dessas zonas, implicando na maior ou menor interação com o meio e desencadeando processos físico-químicos, biológicos e entre microrganismos, responsáveis pela retenção ou disponibilidade dos resíduos induzidos no sistema.

A remoção de poluentes na zona alagadiça depende, dentre outros componentes, do fluxo superficial ou sub-superficial, da matriz do solo, da condutividade hidráulica, das interações entre o efluente e a matriz e da variação de parâmetros físico-químicos.

2.6. BARREIRA REATIVA

Diversos processos podem ser aplicados no tratamento de efluentes industriais e de áreas contaminadas contendo metais pesados. Entre outros, pode-se citar a precipitação química, a evaporação, a cimentação, a extração por solventes, a flotação, os processos com membranas e os processos de sorção. O processo de sorção tem sido uma das opções mais estudadas no tratamento de águas e efluentes. Entretanto, o alto custo dos materiais encontrados comercialmente (resinas de troca iônica, resinas quelantes e carvão ativado) inviabiliza o seu largo emprego no tratamento de águas e efluentes nas indústrias e na recuperação de áreas contaminadas. Desta forma, atuais pesquisas têm sido dirigidas na busca de materiais alternativos, de baixo custo, que tenham a capacidade de remover os metais dissolvidos na água. Materiais alternativos como minerais, microrganismos, algas, biomassas diversas e diferentes subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido testados.

Estudos recentes mostram que a biomassa de macrofilos aquáticos, tais como: *Potamogeton lucens*, *Salvinia* sp e *Eichhornia crassipes*, mesmo secas, possui uma alta capacidade de acumular íons metálicos (SCHNEIDER, 1995). Essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e dessorção e podem ser usadas em processos similares aos utilizados para carvão ativado e resinas de troca iônica.

2.6.1. PLANTAS AQUÁTICAS

A vegetação de macrófitos aquáticos de água doce tem um papel ecológico muito importante. Muitas comunidades destas plantas são extremamente produtivas, principalmente em locais com elevado grau de eutrofização. No Brasil, devido ao clima apropriado, as diversas espécies existentes apresentem altos índices de reprodução. O

exemplo mais clássico é do aguapé (*Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms), que apresenta valores de produtividade de até 1000 kg/ha/dia (COELHO, 1994). Muitas dessas plantas aquáticas são conhecidas por sua habilidade de acumulação de poluentes, que podem ocorrer por interações físico-químicas ou por mecanismos dependentes do metabolismo.

O uso de plantas aquáticas secas na remoção de contaminantes é bem recente. Algumas das espécies que apresentam alta capacidade de acumular metais são os macrófitos flutuantes *Salvinia* sp e a *Eichhornia crassipes* e o macrófito submerso *Potamogeton lucens* (SCHNEIDER, 1995). RIBEIRO *et al.* 1998a e RIBEIRO *et al.*, 1998b, avaliaram o sucesso dessas espécies secas na remoção de óleos e de corantes orgânicos dissolvidos em água e demonstraram que a biomassa das plantas aquáticas pode ser seca, moída e embalada para ser utilizada no tratamento de efluentes como qualquer outro material adsorvente e que o conhecimento prévio das características superficiais dos tecidos vegetais de uma determinada espécie permite uma adequada escolha para a remoção de determinados poluentes.

2.6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSORVENTES

A descoberta e desenvolvimento do fenômeno de bioissorção forneceram a base para uma tecnologia inteiramente nova no campo da remoção de metais pesados ou outras espécies metálicas em soluções com o uso de materiais biológicos. Algumas publicações fundamentaram esta tecnologia (MESS, 2006; RUBIO *et al.*, 2000; SCHNEIDER, 1995; ROQUETE PINTO *et al.*, 1986 e RODRIGUES, 1985).

Materiais de origem biológica como os biosorventes possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos, óleos e corantes. Entre esses materiais estão os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas). Partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais pesados (MOREIRA, 2008).

O mecanismo pelo qual atuam os biosorventes é muito similar ao do carvão ativado e da resina de troca iônica. Porém, na bioissorção, a adsorção e a absorção de metais pesados ocorrem na biomassa de organismos tanto vivos, como mortos, dentre os quais, microorganismos (bactérias, microalgas, fungos, actinomicetos), macroalgas, macrófitos aquáticos, subprodutos agrícolas, incluindo muitos outros tipos de

biopolímeros. A remoção do metal pode ocorrer via complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e/ou precipitação inorgânica.

A busca de melhores biosorventes tem sido um esforço contínuo nas últimas duas décadas. A tabela 2.10 resume a capacidade de sorção de alguns biosorventes (observa-se o uso de organismos macroscópicos na maioria dos trabalhos). Tem-se evitado o emprego de microorganismos devido aos fatores de ordem prática. Metais pesados na interface sólido/líquido demandam adsorvente na forma granular. Embora os microorganismos possam ser adaptados a esta forma, com auxílio de procedimentos esse processo resulta em custo elevado de imobilização, por exemplo, com uso de estireno, divinilbenzeno, matrizes polisulfônicas e sílica gel, esse processo resulta em custo elevado. Dessa forma, tais problemas podem ser evitados com a utilização de materiais macroscópicos.

O interesse na aplicação da técnica de biosorção na extração de metais pesados de águas efluentes reside no baixo custo da matéria-prima e sua abundante disponibilidade em todo o planeta. Fontes desses materiais podem ser encontradas em rejeitos da agricultura e processos de fermentação de larga escala ou simplesmente em plantas aquáticas. O custo desses produtos se incrementa principalmente em função dos procedimentos de preparação, isto é, o método de imobilização e/ou secagem da matéria-prima.

As características físicas, químicas e biológicas da biomassa seca e fragmentada das espécies *Potamogeton lucens*, *Salvinia* sp e *Eichhornia crassipes* encontram-se na tabela 2.11. A remoção de metais pesados de soluções aquosas por estas plantas aquáticas foi caracterizada detalhadamente por SCHNEIDER (1995). A sorção de íons metálicos ocorre por reações de troca iônica, por grupos de trocadores catiônicos fracos, predominantemente íons carboxila presentes na superfície das plantas. Logo, a remoção de metais pesados de efluentes líquidos ocorre principalmente por troca iônica. No caso das plantas aquáticas, o radical orgânico responsável é o grupo carboxila (R-COO⁻). No meio natural, esse sítio encontra-se ocupado por cátions que existem em maior concentração no ambiente, como H⁺, Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺², Fe⁺². Porém, quando em contato com íons como Cu⁺², Zn⁺², Ni⁺², Cd⁺², Pb⁺², Cr⁺³, existe uma tendência química de ocorrer à substituição dos metais alcalinos e alcalinos terrosos pelos metais de transição (GUILHERME *et al.*, 2005; SCHNEIDER & RUBIO, 1999 e SCHNEIDER, 1995).

Tabela 2.10: Exemplos de bioacumulação de metais:

Biosorvente	Metal	RM/mg/g	Referências
Bactéria	Cu	9	Brierley <i>et al.</i> , (1987)
<i>Bacillus Subtilis</i>	U	85	Nakajima and Sakaguchi (1986).
Levedura <i>Saccharomyces cerevisial</i>	Cd	9	Norris e Kelly (1977).
	U	140	
Fungo <i>Rhizopus arrhizus</i>	Pb	165	Tsezos e Volesky (1981).
	Au	100	
Microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	Cd	220	Brierley <i>et al.</i> , (1987).
	Au	500	Darnall <i>et al.</i> , (1986).
Macroalga <i>Sargassum natans</i>	Cu	23	Costa <i>et al.</i> , (1995).
	Cu	41	Volesky (1990), Kratochvil e Volesky. 1998.
Macrófitos aquáticos <i>Eichornia crassipes</i> <i>Potamogeton lucens</i>			Schneider <i>et al.</i> , (1995).
	Cu	30	Schneider <i>et al.</i> , (1994).
	Cu	50	
Subprodutos agrícolas, cascas de árvores e serragem	Cu, As, Hg, Zn	20-40	Gaballah <i>et al.</i> , (1993).
		40-60	Gaballah <i>et al.</i> , (1995,1996).

RM – Remoção do metal, mg/g

Fonte: RUBIO & TESSELE (2005)

Parte da remoção de metais pesados pode ser eficientemente realizadas nos filtros de barreiras reativas propostas no conjunto das tecnologias para a descontaminação do sítio contaminado. Após a saturação, os metais podem ser recuperados e a biomassa regenerada por eluições com soluções ácidas. Vários ciclos de sorção/dessorção podem ser realizados sem uma relevante perda da capacidade de sorção e degradação física dos materiais.

Tabela 2.11: Propriedades da biomassa das plantas aquáticas (Granulometria < 0,59mm).

Propriedade	<i>P. lucens</i>	<i>Salvinia</i> sp.	<i>E. crassipes</i>
Forma das partículas	Lamelar	lamelar/acicula r	lamelar/acicula r
Massa específica aparente	0,15 g/cm ³	0,13 g/cm ³	0,13 g/cm ³
Massa específica real	1,2 g/cm ³	1,1 g/cm ³	1,1 g/cm ³
Retenção de água	3,1 g/g	4,2 g/g	3,2 g/g
Área superficial	415 m ² /g	270 m ² /g	250 m ² /g
Comportamento de troca iônica	catiônico fraco	catiônico fraco	catiônico fraco
Concentração de grupos carboxila	1,5 meq/g	0,9 meq/g	0,7 meq/g
Concentração de grupos oxidrila	1,3 meq/g	2,2 meq/g	0,9 meq/g
Comportamento partição água/hexano	hidrofílico	hidrofóbico	hidrofílico
Teor de proteínas	21,7 %	11,5 %	10,0 %
Teor de carboidratos	66,0 %	77,2 %	69,0 %
Teor de lipídeos	0,9 %	1,1 %	0,7 %
Teor de cinzas	11,4 %	10,2 %	20,3%

Fonte: SCHNEIDER (1995)

SCHNEIDER & RUBIO, 1999, experimentaram o uso de biosorvente utilizando as plantas aquáticas *Potamogeton lucens* e *Salvinia* sp, em efluente industrial proveniente de operações de galvanoplastia de uma indústria em Canoas-RS que apresentava concentrações residuais de metais pesados (Ni, Cu e Zn), além de outros cátions metálicos, agentes surfactantes (desengraxantes), produtos da oxidação de cianetos, da redução do cromo (VI) e óleos. Neste trabalho, a massa total de íons metálicos sorvidos foi de 22 g para 660 g de material sorvente, e a acumulação total obtida ficou em torno

de 33 mg/g. Além do mais, os macrófitos aquáticos foram facilmente regenerados com uma solução de 0,5 % de HCL, o que demonstra ser essa biomassa seca de plantas aquáticas uma boa alternativa de uso para efluentes com baixas concentrações de metais pesados como as encontradas no sítio contaminado proposto para remediação.

Outros trabalhos utilizando macrófitas como biosorventes mostram que em efluentes com baixas concentrações de metais (mas com concentrações superiores aos estabelecidos pelos órgãos reguladores do meio ambiente em todas as esferas da administração pública brasileira), a viabilidade econômica e operacional da utilização destes materiais. Várias análises realizadas para materiais encontrados em efluentes de indústrias de mineração, de termoelétricas (cinzas com metais pesados), de galvanoplastia (níquel e cromo), e de costumes (cromo), têm mostrado uma adsorção média e redução dos níveis de metais pesados nos efluentes consideráveis (Tabela 2.12).

Tabela 2.12: Valores de sorção de metais pesados em diferentes efluentes industriais

Metal	Biosorção
Níquel (86%)	27 mg/g
Cobre (94%)	30 mg/g
Zinco (97%)	25 mg/g
Chumbo (97%)	25 mg/g
Cromo (95%)	30 mg/g

Fonte: SCHNEIDER (1995)

2.7. EQUILÍBRIO EM LOTE

O ensaio de equilíbrio em lote ou ensaio de batelada é uma das etapas dos chamados ensaios de viabilidade de reatores de barreiras reativas. Devido à simplicidade do aparato experimental, de sua operacionalidade, rapidez e facilidade de execução, o ensaio de batelada tem sido freqüentemente usado nos estudos em laboratórios para avaliar a capacidade dos solos e outros materiais de remover constituintes químicos em solução, sendo este método o mais comum para a obtenção do coeficiente de distribuição (SHACKELFORD & DANIEL, 1991; USEPA, 1992).

Em linhas gerais, o ensaio de equilíbrio em lote baseia-se na mistura em série de um volume determinado de solução contendo diferentes concentrações de soluto com uma massa de adsorvente, por um tempo determinado. A metodologia do ensaio consiste basicamente na suspensão e agitação da mistura de uma determinada quantidade de massa conhecida de solo ou outro material sólido sorvente (m) com um volume (V) de solução contaminada por um ou mais íons específicos, de concentração inicial conhecida (C_o), em um recipiente fechado, sob uma temperatura específica, por um tempo determinado, até que o equilíbrio físico-químico seja estabelecido. A quantidade adsorvida pelo adsorvente é determinada através da diferença entre a concentração inicial da solução e a concentração do equilíbrio após o tempo de mistura com o adsorvente. A concentração do contaminante na alíquota (C_e) é determinada e a concentração no solo (x/m) é calculada pela equação 2.1.

$$x/m = \frac{C_o - C_e \cdot V}{m} \quad \text{[Equação 2.1.]}$$

Onde;

x/m = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [MM^{-1}];

m = massa de solo seca adicionada ao recipiente [M];

V = volume de solução adicionado ao recipiente [L];

C_o = concentração inicial da solução antes do contato com o solo [ML^{-3}];

C_e = concentração de equilíbrio na solução [ML^{-3}].

Outra forma menos utilizada é a determinação do soluto adsorvido pelo material adsorvente por meio da extração química do material através de vários extratores e protocolos laboratoriais disponíveis para a remoção das substâncias adsorvidas. A sorção é, então, a diferença entre a concentração do soluto removido e o *background* desta substância no material adsorvente original ou solo natural.

Os resultados obtidos na série de misturas são plotados na forma de curvas de concentração de equilíbrio (C_e) *versus* quantidade de soluto adsorvida (S). É importante observar que nos ensaios de equilíbrio em lote as partículas do adsorvente encontram-se dispersas em suspensão, estando sujeitas a maior exposição e conseqüentemente maior interação com o soluto. Os valores obtidos a partir deste ensaio são considerados máximos em relação ao tempo de equilíbrio.

Nas condições de campo o solo encontra-se estruturado e sob a influência dos mecanismos de advecção e dispersão, e provavelmente esta capacidade máxima não

será atingida. No caso de uso de biosorventes em barreiras reativas, espera-se uma capacidade de adsorção mais elevada em relação aos solos estruturados, pois se espera que o material sorvente seja rico em grupos superficiais de troca iônica. De qualquer maneira, nada impede que os valores de adsorção obtidos através de outros ensaios como DKS e coluna apresentem valores equivalentes aos do ensaio de equilíbrio em lote, pois o tempo de exposição é maior, embora com uma menor área de contato do solo com a solução.

2.7.1. QUANTIFICAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Quando a massa m de um material de troca iônica é agitada em um volume V de uma solução com uma concentração de soluto C_0 , em uma determinada temperatura, após um período de tempo será atingido o equilíbrio. Nesta situação, o soluto tem uma distribuição definida entre as fases sólida e líquida. Realizando-se esse procedimento para soluções com concentrações crescentes de soluto, é possível construir graficamente uma isoterma de adsorção que relaciona a capacidade de sorção do sólido com a concentração residual do soluto a uma determinada temperatura. Esses gráficos são chamados de isotermas, pois estes são conduzidos à temperatura constante (PALMER & FISH, 1991) devido a liberação de uma energia chamada de carga de adsorção, que é conduzida de forma que o processo seja isotérmico. A maneira mais comum de apresentar esta adsorção de uma substância de uma fase fluida para a superfície de um sólido adsorvente é expressar a quantidade de adsorvato por unidade de peso do adsorvente, como uma função da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida, em uma temperatura constante (COONEY, 1999; SLEJKO, 1985 e RUTHVEN, 1984). Como o fenômeno de troca iônica é uma forma de sorção, é geralmente possível descrever o equilíbrio de um íon entre a fase sólida e a líquida em termos de um dos convencionais modelos de isotermas. As duas formas mais comuns são o modelo de Langmuir e a equação empírica de Freundlich (ADAMSON, 1990; WEBER, 1972).

As isotermas de adsorção fornecem informações muito valiosas sobre os mecanismos de adsorção e sua forma. As isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (SOUSA, 2007). De acordo com ALVES, 2007, a Figura 2.14. mostra o comportamento típico de algumas isotermas de adsorção, definidas como:

- **Isoterma linear:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída;
- **Isoterma favorável:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída;
- **Isoterma irreversível:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída;
- **Isoterma desfavorável:** a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída;

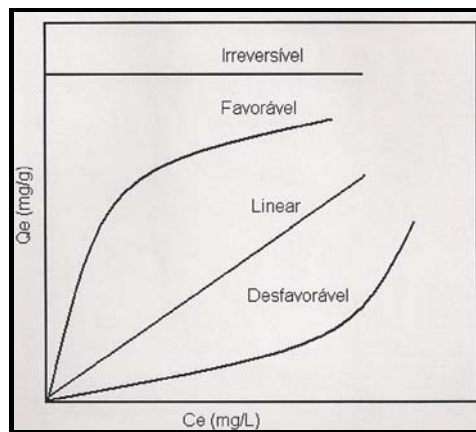


Figura 2.14: Comportamento de algumas isotermas de adsorção.

Fonte: MOREIRA (2008).

As isotermas de adsorção refletem um processo de equilíbrio, onde o metal ligado ao sólido sorvente se encontra num estado de equilíbrio com suas espécies iônicas que ainda estão presentes na solução. Esse equilíbrio é atingido com o passar do tempo. Uma vez obtido, o sistema de sorção permanece teoricamente em estado estável, com certa quantidade de espécies metálicas seqüestradas, ligadas e imobilizadas na fase sólida, enquanto que a outra porção do metal se encontra dissolvida na solução (COONEY, 1999; VOLESKY, 2003).

Existem muitas equações para descrever o processo de adsorção, como por exemplo: Radke e Prausnitz, Redlich-Peterson, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-

Raduchkevich, Boer, Hartman, Patrick-McGavack, Freundlich, Zsigmondy, Langmuir, etc. Muitas dessas equações são essencialmente empíricas e desenvolvidas de forma a melhor ajustar os dados experimentais às expressões matemáticas. Entre as diversas equações propostas de adsorção, as mais usadas para estudos de adsorção em solos são as equações de Langmuir, Freundlich e Sorção Constante (Linear).

2.7.2. ISOTERMA DE LANGMUIR

Langmuir desenvolveu uma equação para definir a adsorção de uma monocamada de gás num sólido. Esse modelo supõe que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção completa-se quando todos os sítios foram ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato. Essa equação tem sido aplicada a interface líquido-sólido com algum sucesso, principalmente quando se refere a solução do solo e a massa sólida do solo. A forma geral da isoterma de Langmuir é mostrada na Figura 2.15.

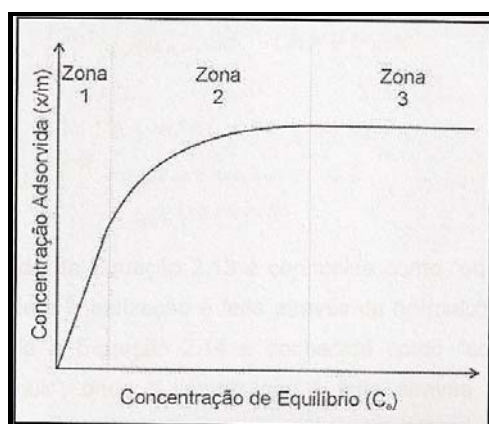


Figura 2.15: Modelo de Isoterma de Langmuir.

Fonte: ALAMINO (2004).

Essa isoterma foi desenvolvida com a concepção de que existe um limite máximo na capacidade de adsorção do solo com o aumento da concentração do soluto, existindo somente um número finito de sítios de adsorção. Quando todos esses sítios forem preenchidos, a superfície não mais adsorverá o soluto através da solução. Esse modelo é descrito pela Equação 2.2:

$$x/m = \frac{\alpha \cdot \beta \cdot C_e}{(1 + \alpha \cdot C_e)} \quad \text{[Equação 2.2]}$$

Onde;

x/m = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [mg/g];

α = constante relacionada com a energia de adsorção [L/mg];

β = quantidade máxima de soluto adsorvida pelo solo [mg/g];

C_e = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L].

O coeficiente β corresponde ao somatório de todos os pontos disponíveis para sorção que podem ser ocupados e α à taxa de sorção.

A Figura 2.15 ilustra a isoterma de sorção de Langmuir onde, para valores de C_e muito baixos, a equação acima se reduz a $x/m = \alpha\beta C_e$, representando a região 1 da mesma. Para esses baixos valores de concentração, observa-se que o modelo tende a apresentar neste trecho uma relação linear entre a sorção e a concentração de equilíbrio. Assim, é preciso utilizar faixas mais amplas de concentração do soluto para determinar acuradamente os parâmetros do modelo. Por outro lado, se C_e atinge valores muito altos, a sorção é praticamente independente da concentração da solução (condição atingida quando o solo chega ao valor máximo de adsorção, que varia em função das características de cada solo), e o valor da sorção praticamente não se altera com a variação da concentração de equilíbrio, o que pode ser evidenciado na região 3 da Figura, ficando a equação reduzida a $x/m = \beta$. A região 2, por sua vez, representa valores intermediários de concentração de equilíbrio, onde a isoterma assume uma forma retilínea.

2.7.3. ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de adsorção proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração de material na solução em um modelo com características empíricas. Esse modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e sorção em multicamada (COONEY, 1999; CAVALCANTE, 1998; MCKAY, 1996; RUTHVEN, 1984).

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. Além disso, o modelo de Freundlich não se torna linear em baixas concentrações, mas permanece côncava ao eixo da concentração (BRANDÃO, 2006 e VÁSQUEZ, 2005).

Alguns pesquisadores se referem a constante de Freundlich (K_f) como estando relacionada a capacidade ou afinidade do adsorvente; o termo exponencial pode ser um indicador da intensidade da adsorção ou a variação da capacidade do adsorvente com a concentração do soluto no equilíbrio (SUFFET & McGUIRE, 1980). A relação entre a concentração adsorvida e a concentração de equilíbrio pode ser representada pela Equação 2.3.:

$$x/m = K_f \cdot C_e^N \quad \text{[Equação 2.3.]}$$

Onde;

x/m = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [mg/g];

K_f = constante proporcional a capacidade de adsorção máxima do solo [L/mg];

N = constante relacionada a declividade da curva que reflete a intensidade de adsorção com o aumento da concentração de equilíbrio;

C_e = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L].

Segundo BORGES (1996) os valores dos coeficientes K_f e N dependem do soluto, da natureza do meio poroso e das condições ambientais (ph, CE, °t). Se N for igual a 1 a equação do modelo Freundlich se simplifica ao modelo linear.

A principal limitação deste modelo é de não definir a sorção máxima que pode ser realizada por parte do solo. Com isso, fica submetido que o solo nunca fica saturado, com sorção infinita (FETTER, 1993).

Tanto a equação de Langmuir como a de Freundlich são freqüentemente utilizadas devido as suas simplicidades. Essas equações contêm apenas duas constantes, ambos são números positivos, e podem ser estatisticamente resolvidas quando linearizadas.

2.7.4. ISOTERMA LINEAR

A isoterma linear ou sorção é o modelo mais simples de isoterma. Uma isoterma é dita linear quando existe uma relação direta e linear entre a quantidade de soluto adsorvido pelo solo (S) e a concentração no equilíbrio (C_e). Essa isoterma é descrita pela Equação 2.4. e representada na Figura 2.16.

$$x/m = K_d \cdot C_e \quad \text{[Equação 2.4.]}$$

Onde;

x/m = quantidade de soluto adsorvido por massa unitária de solo [mg/g];

K_d = coeficiente de distribuição [L/mg];
 C_e = concentração final do soluto no equilíbrio [mg/L].

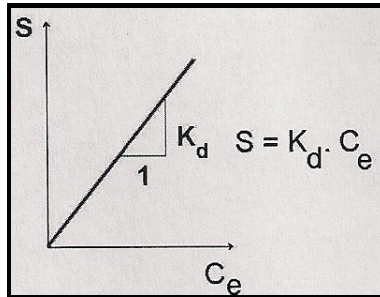


Figura 2.16: Modelo de Isotherma Linear.

Fonte: MENDONÇA (2000).

O coeficiente de distribuição (K_d) é a inclinação da reta de sorção e está relacionada a reações reversíveis de adsorção.

Essa isoterma em geral apresenta bons ajustes para baixas concentrações, principalmente quando envolvem pequeno intervalo entre as concentrações. Para concentrações mais altas, a sorção não é linear, pois existe uma relação complexa entre a concentração na fase sólida (S) e a concentração na solução de equilíbrio. Assim sendo, esse modelo apresenta duas limitações: só tem bons ajustes para baixas concentrações e não define o limite superior da massa que pode ser adsorvida pelo solo, tratando-o como esse tivesse uma capacidade infinita.

2.8. COLUNA EM LEITO FIXO

O ensaio de coluna em leito fixo é muito utilizado na geotecnia ambiental visto que simulam as condições de fluxo que propiciam os estudos de transporte de contaminantes em meios porosos. Vários outros campos da engenharia também utilizam esse ensaio, principalmente em projetos de construção de reatores devido às grandes vantagens cinéticas destes sistemas. Nesses reatores, o sorvente é fluidizado em uma coluna pelo fluxo ascendente e contínuo do efluente, que permite um alto grau de mistura na coluna. Devido ao baixo custo de aquisição e operação e a fácil construção desses equipamentos, as colunas em leito fixo são bastante utilizadas nas indústrias química, farmacêutica,

alimentícia, entre outras, visando processos envolvendo adsorção de várias substâncias, como: remoção de cor, odor, matéria orgânica, minerais, óleos, efluentes, purificação de proteínas, etc. (FOGLER, 1992). Outra importante vantagem deste sistema é que permite o tratamento de efluentes contendo material suspenso, que dependendo da quantidade do material em suspensão, dispensa o sistema de filtração anterior à coluna. Atualmente, a tecnologia de reatores de leito fluidizado é bastante desenvolvida e um considerável conhecimento existe sobre o assunto, incluindo diferentes modos de otimização dos processos.

O leito fixo é constituído de uma coluna com o sólido adsorvente a ser estudado que irá remover o contaminante desejado diluído em um fluido. Neste ensaio, o leito é considerado fixo porque a vazão de operação do sistema é suficientemente baixa de modo a não permitir que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna, ou seja, a componente gravitacional (força da gravidade) sobre o sólido é maior do que a força de arraste do fluido sobre as partículas, proporcionando a não ocorrência de fluidização do sistema (KLEINÜBING, 2006). Essas características inerentes a esse sistema permitem o estudo de adsorção em sistemas dinâmicos como o sistema de barreira reativa, onde a vazão corresponde a condutividade hidráulica da pluma de contaminação que passa pela barreira permeável (apresentando permeabilidade maior do que a massa do solo a montante da barreira) e a área do elemento filtrante reativo da barreira, pois do mesmo modo da coluna de leito fixo, esses ensaios refletem melhor o comportamento real do processo, pois envolvem fluxo líquido e transferência de massa complexa. O comportamento dinâmico envolve a saturação ao longo da coluna em relação ao tempo, espaço e comprimento da coluna de adsorção, simultaneamente, enquanto que, nos experimentos em batelada variam somente com o tempo (KLEINÜBING, 2006). O sistema de leito fixo trata-se de uma técnica de separação altamente seletiva que pode remover até mesmo traços de componentes iônicos em grandes volumes de soluções diluídas (BARROS *et al.*, 2001).

A eficiência das colunas de leito fixo é descrita através do conceito de curva de ruptura ou "Breakthrough". As curvas de ruptura são comumente usadas para descrever o perfil de concentração do metal no efluente com o tempo ou com o volume do líquido tratado (Figura 2.17). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito na qual está ocorrendo a adsorção (KLEINÜBING, 2006). Essa região é definida como a Zona de Transferência de Massa (ZTM), que é a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O desempenho de uma coluna está bastante relacionado com o

comprimento e a forma da ZTM que se desenvolve na coluna durante a adsorção. Essa região desenvolve-se entre a seção da coluna que está saturada com os metais e a seção que ainda contém bioadsorvente não saturado. O acompanhamento da forma da ZTM é realizado por meio do monitoramento da concentração do efluente na saída da coluna. Com o progresso da alimentação da solução metálica no bioadsorvente, esta zona se move ao longo da coluna na direção do fluxo do líquido. Quanto menor essa região, maior o tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração (GASPAR, 2003; COONEY, 1999;). A representação cinética dos dados experimentais de ensaios de adsorção na forma de curva de ruptura é característica de sistemas que operam tanto em leito fixo como fluidizado (KLEINÜBING, 2006).

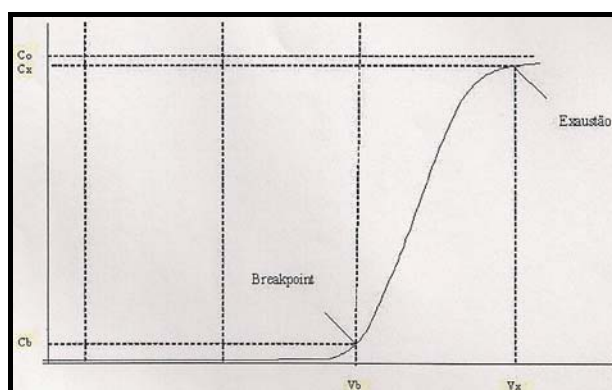


Figura 2.17: Representação de uma Curva de Ruptura.

Fonte: MOREIRA (2008).

A figura 2.18 exemplifica um caso de coluna de leito fixo de fluxo descendente. No início do processo as partículas sólidas do reator estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato no primeiro contato (Figura 2.18a). Com o decorrer do processo, a ZTM vai se deslocando para as regiões inferiores do leito, fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado tempo, caracterizado pela Figura 2.18b, praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte inferior do leito, e a concentração do soluto na saída da coluna aumentar sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, este ponto na curva é determinado de Ponto de Ruptura (PR)

ou Breakthrough, conforme mostrado na Figura 2.18c. Geralmente o PR é considerado como 5% da concentração inicial do soluto no efluente. O Ponto de Exaustão (PE), representado pela figura 2.18d, ocorre quando a ZTM atinge a extremidade de saída da coluna e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (COONEY, 1999; GABAI, 2000; KLEINÜBING, 2006; MILHOME, 2006 e SOUSA, 2007).

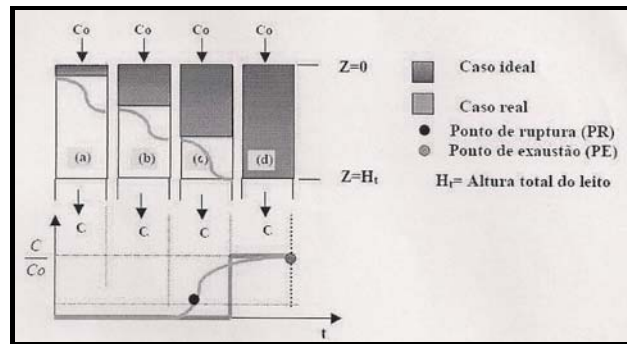


Figura 2.18: Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo. Fonte: MOREIRA (2008).

Quando a taxa de alimentação da carga no sistema é constante a ZTM se move de maneira homogênea e a velocidade constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mas próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência da remoção (KLEINÜBING, 2006). Se a zona de transferência é estreita, a curva será mais inclinada, como pode ser observado na Figura 2.18a, enquanto que, se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado na Figura 2.19b (KLEINÜBING, 2006).

A curva de ruptura e o ponto de ruptura dependem das propriedades do adsorvente, da composição da solução de alimentação e das condições de operação (HELFFERICH, 1995).

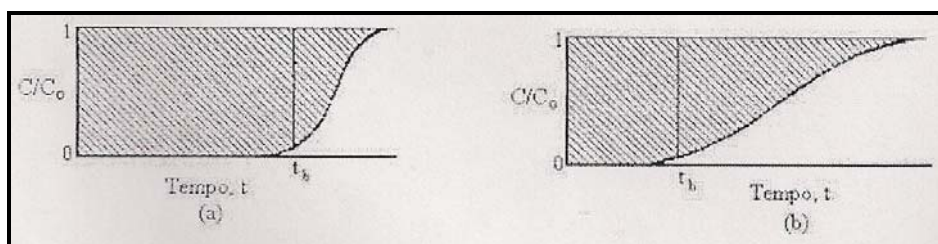


Figura 2.19: Curvas de ruptura para (a) zona de transferência de massa estreita e (b) zona de transferência de massa mais ampla. Fonte: MOREIRA (2008).

2.9. CAPIM VETIVER

O capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) é uma gramínea perene, que ocorre nos mais variados climas, sobretudo tropical e subtropical. Possui porte médio, chegando até 1,50 m de altura, produzindo grande quantidade de biomassa ao longo do ano (60 a 90 ton.ha⁻¹ de biomassa seca). É resistente a pragas, doenças, déficit hídrico, geadas e fogo. É uma planta de crescimento ereto, formando touceiras. Reproduz somente por mudas. Apresenta raízes densas e de alta resistência, atingindo 3 m de profundidade. As raízes apresentam sistema radicular agregante, formando um grampeamento natural estabilizante de encostas e taludes. Adapta-se a qualquer tipo de solo e clima, sendo tolerante a índices pluviométricos entre 300 a 3000 mm por ano e períodos de extremo déficit hídrico de cinco meses. É tolerante à temperaturas extremas entre - 9° a 50°C. Ao contrário da maioria dos capins de touceiras, no capim vetiver uma planta cresce em direção a outra (biotactismo positivo), formando uma barreira vegetal viva. É tolerante a valores extremos de pH (3 – 10), salinidade, toxicidade e baixos índices de nutrientes no solo; é ainda resistente ao fogo, a alagamentos e ao pisoteio (PEREIRA, 2008).

Além de toda esta plasticidade ecológica, o capim vetiver é muito relatado na literatura como uma planta chave a ser utilizada na descontaminação de poluentes orgânicos e inorgânicos, tanto em solos contaminados, bem, como em recursos hídricos superficiais e sub-superficiais.

2.10. CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA

Os levantamentos de solos envolvem pesquisas de gabinete, campo e laboratório, compreendendo o registro de observações, análises e interpretações de aspectos do meio físico e de características morfológicas, físicas, químicas, mineralógicas e biológicas dos solos, visando a sua caracterização e classificação. Em um levantamento, solos semelhantes quanto às propriedades consideradas são reunidas em classes. As classes de solos combinadas com informações e relações do meio ambiente constituem a base fundamental para a composição de unidades de mapeamento. Assim, a unidade de mapeamento é o agrupamento de área de solos, estabelecido para possibilitar a representação em bases cartográficas e mostrar uma distribuição espacial, extensão e limites dos solos.

De maneira geral, um levantamento identifica e separa unidades de mapeamento. Compreende um mapa com legenda e um texto explicativo, que define, descreve e interpreta, para diversos fins, as classes de solos componentes da unidade de mapeamento. O mapa é parte fundamental de um levantamento. Ele mostra a distribuição espacial de características dos solos e a composição de unidades de mapeamento, em termos de unidades taxonômicas, ressaltando, também, características do meio ambiente.

A interpretação de levantamento de solos é uma tarefa de mais alta relevância para a utilização racional deste recurso natural, na agricultura e em outros setores que utilizam o solo como elemento integrante de suas atividades. Assim, podem ser realizadas interpretações para atividades agrícolas, classificando-se as terras de acordo com a sua aptidão para diversas culturas, sob diferentes condições de manejo e viabilidade de melhoramento, através de novas tecnologias e, também, para outros fins, tais como: Engenharia Geotécnica (principalmente para o entendimento da dinâmica de poluentes no solo e estabelecimento de técnicas de recuperação e manejo de solos contaminados), Engenharia Sanitária, Engenharia Rodoviária e Ferroviária, etc. Ainda no campo das possibilidades de interpretação de levantamento de solos, podem ser consideradas as necessidades de fertilizantes e corretivos, e de suprimento externo de água para as culturas agrícolas através da irrigação e/ou drenagem agrícola (quando do aparecimento de elevada umidade na faixa de profundidade do sistema radicular efetivo dos cultivos), bem como a interpretação da classificação de solos para irrigação. Logo, as informações constantes nos levantamentos de solos, são essenciais para a avaliação do potencial ou das limitações de uma área, constituindo uma base de dados para estudos de viabilidade técnica e econômica de projetos e planejamento de uso, manejo e conservação de solos.

Enfim, os levantamentos de solos proporcionam subsídios que poderão evitar que áreas desaconselháveis para a exploração agropecuária e outras atividades sejam desmatadas ou alteradas em suas condições naturais de equilíbrio, causando danos irreversíveis à natureza, sem o esperado retorno dos investimentos.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. O PROGRAMA EXPERIMENTAL DA PESQUISA

O programa experimental desta pesquisa visa observar e mensurar a eficiência ou não, de algumas tecnologias de remediação propostas na literatura para um site contaminado por metais pesados. Os objetivos geral e específicos neste estudo são relatados na seção 1.2 do capítulo 1 e a organização do trabalho destas pesquisas são relatados na seção 1.3 do mesmo capítulo. A seguir, as metodologias e materiais utilizados em todas as experimentações são apresentadas numa seqüência lógica (capítulo a capítulo), visando o melhor entendimento de todas as experimentações realizadas.

3.2. AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA.

Essa avaliação foi feita usando como referência um estudo de caso específico e tendo como base o acesso a informações de todas as avaliações (1° ao 4° níveis hierárquicos) das investigações geo-ambientais realizadas nas áreas contaminadas e da análise de risco de uma indústria fluminense processadora de atividades de galvanoplastia. Como a princípio os resultados analíticos destas avaliações mostravam algumas incoerências na distribuição dos metais nos perfis de solos encontrados no referido site, tornou-se imperativo a classificação pedológica desta área para uma melhor compreensão do ambiente edáfico, e, conseqüentemente, o entendimento das dinâmicas

destes metais no solo. No local em questão ocorreu no pretérito um aterramento (possivelmente de um ARGISSOLO VERMELHO AMARELO) de aproximadamente 130 cm de espessura no topo do horizonte A do solo original classificado como um GLEISSOLO TIOMÓRFICO Órtico Solódico (EMBRAPA, 2006), que compreende a um solo hidromórfico que se encontra permanentemente ou periodicamente saturado por água, caracterizando uma forte gleização, em decorrência do ambiente redutor, virtualmente livre de oxigênio dissolvido, com ou sem segregação de ferro em sub-superfície. São solos formados principalmente a partir de sedimentos, estratificados ou não. O perfil morfológico deste solo encontra-se na tabela 4.1 (vide Capítulo 4 seção 4.2) e suas características físicas e químicas na tabela 4.2 (vide Capítulo 4 seção 4.2)

Baseado no mapeamento (realizado pela empresa de consultoria) das isolinhas de concentrações dos metais pesados de interesse na investigação ambiental do solo foram coletadas amostras compostas dos perfis (0 a 130 cm) representativos dos 5 maiores hot spots da área em questão, previamente georeferenciados.

Essas amostras de solo foram secas em estufa de circulação forçada a 40°C e passadas em peneiras de náilon (malha de 2 mm), e depois foram retiradas sub-amostras compostas de todos os 5 pontos que foi submetida à caracterização física e química para fins de fertilidade e manejo do solo. Com o intuito de avaliar o teor pseudo-total e biodisponíveis dos metais pesados presentes nesses solos, essas amostras foram analisadas por 6 diferentes extratores químicos (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3), com três repetições, totalizando 90 parcelas a serem analisadas estatisticamente.

3.2.1. ANÁLISES REALIZADAS NO SOLO

Seguindo a metodologia preconizada no Manual de Métodos de Análises de Solo da Embrapa Solos (1997), foram realizadas as seguintes análises químicas e físicas conforme os métodos descritos abaixo:

3.2.1.1. Análise Química

- pH em água e KCl 1 N, com relação solo:solução de 1:2,5;
- Acidez potencial ($H^+ + Al^{3+}$): extração do $H^+ + Al^{3+}$ pelo acetato de cálcio ($CaOAc$ 0,5 mol L⁻¹) a pH 7;

- Al^{3+} trocável: extração em solução de KCl 1N e titulação com NaOH 0,05 mol L⁻¹, em presença de azul de bromotimol;

- Cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+): extração dos elementos com Mehlich-1 e leitura no ICP-AES (Ca^{2+} e Mg^{2+}) e fotômetro de chama (K^+ e Na^+). A partir dos resultados obtidos, calcularam-se:

a) Soma de bases (Valor S) = $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^+ + \text{Na}^+$;

b) CTC efetiva (CTC_e) = S + Al;

c) CTC total (CTC_t) = S + H^+ + Al^{3+} ;

d) Saturação por base s (V%) = $(\text{SB}/\text{CTC total}) \times 100$;

e) Saturação por alumínio (Al%) = $(\text{Al}^{3+} \times 100)/\text{CTC efetiva}$.

- Carbono orgânico (C): oxidação da matéria orgânica com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico e titulação do excesso dicromato com sulfato ferroso amoniacal;

- Fósforo (P): extração dos teores biodisponíveis de P por Mehlich-1 e quantificação por colorimetria;

- Nitrogênio (N): metodologia de arraste a vapor;

- Condutividade elétrica (CE): relação solo:solução (1:1,5) e quantificação realizada por condutímetro.

3.2.1.2. Análise Física

- Frações da amostra total = quantificar as frações terra fina, cascalho e calhaus presentes na amostra original, através de peneiramento e pesagem de cada uma dessas frações.

- Composição granulométrica da terra fina = dispersão com NaOH/ calgon e quantificação da areia grossa, areia fina, silte e argila;

- Argila dispersa = grau de dispersão da argila em água;

- Grau de floculação da argila = relação entre argila naturalmente dispersa em água e a argila total obtida após a dispersão

- Relação silte/argila (%) = cálculo da relação entre o teor de silte e de argila;

- Densidade Aparente = método do anel volumétrico;

- Densidade de partículas = determinação do volume de álcool necessário para completar a capacidade de um balão volumétrico, contendo solo seco.

- Porosidade = determinar o volume de poros totais ocupados por água e/ou ar.

3.2.1.3. Extração dos Metais Pesados

Na extração dos metais pesados, usaram-se os métodos Mehlich-1 (Mehlich, 1953), Mehlich-3 (Mehlich, 1984), DTPA (Lindsay & Norvell, 1978) para a determinação dos teores biodisponíveis e os métodos Água Régia (Berrow & Stein, 1983), EPA 3051 (USEPA, 2008) e EPA 3052-Modificado (USEPA, 2008) para a quantificação dos teores pseudo-totais. Foi utilizada a digestão fechada em forno de microondas da marca Anton Paar, modelo multiwave 3.000 pertencente ao LASP da Embrapa Solos (figura 3.1), para as metodologias Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado de acordo com as potências, pressões, temperaturas e tempo requeridos em cada técnica. Para os métodos EPA 3051 e EPA 3051-Modificado a programação das etapas de aquecimento utilizadas foram as seguintes: Potência: 1400W; Pressão: 0,5 bar.s⁻¹; Temperatura na rampa: 175^o C em 5' 30"; Tempo de permanência a 175^o C no platô: 4'30" e Tempo de resfriamento 15'00". A programação de aquecimento para o método de Água Régia foi: Potência: 1200 w; Pressão: 0,5 bar.s⁻¹; Temperatura na rampa: 140^o C em 5' 30"; Tempo de permanência a 140^o C no platô: 15'00" e Tempo de resfriamento 20'00". Para a determinação analítica dos metais pesados foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-OES) da marca Perkin Elmer, modelo optima 3000 pertencente ao LASP da Embrapa Solos, com a potência de trabalho de 1500 w e altura de janela de 9 mm (figura 3.2). As vazões do argônio no nebulizador foram de 0,80 L.min⁻¹, no plasma 15,00 L.min⁻¹ e do gás auxiliar N de 0,50 L.min⁻¹. A vazão da amostra foi de 2,00 mL.min⁻¹. Foram utilizados os seguintes comprimentos de ondas de leitura para os metais: 324,751 nm (Cu); 257,604 nm (Mn); 213,851 nm (Zn); 205,554 nm (Cr); 228,610 nm (Co); 231,998 nm (Ni); 214,433 nm (Cd) e 220,346 nm (Pb).

Como parte dos protocolos analíticos para determinação dos metais pesados de interesse, o controle da qualidade analítica é essencial para assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos e como parte da validação dos métodos. Neste trabalho, foram utilizados os seguintes materiais de referência certificados: MRC 2709 – San Joaquim Soil (metais em solos); MRC 2710 – Montana Soil (teor elevado de traços de metais) e o MRC 2711 – Montana Soil (teor moderado de traços de metais).

Todas as curvas analíticas dos metais pesados analisados pelo ICP-OES tiveram coeficientes de correlação R² > 0,995. Todas essas determinações foram acompanhadas

de provas em branco (Blank) e triplicatas para as amostras, materiais de referência certificados e padrões aquosos para os metais analisados.



Figura 3.1: Fotografia do forno microondas utilizado para digestão em sistema fechado.

Fonte: TAVARES (2009)



Figura 3.2: Fotografia do ICP-Plasma utilizado nas várias determinações iônicas.

Fonte: TAVARES (2009)

3.2.2. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS

O delineamento experimental utilizado neste experimento foi inteiramente casualizado. Todos os parâmetros estudados foram submetidos, antes das análises estatísticas paramétricas usuais, ao teste de Lilliefors (que é uma derivação do teste de Kolmogorov-Smirnov), para verificar se os valores de dados de uma determinada variável seguem ou não uma distribuição de médias e desvios-padrão calculados na mesma amostra (se eles têm distribuições normais). Os dados também foram submetidos aos testes de Cochran que é usado para verificação da homogeneidade de variâncias. Esses testes visam viabilizar a aplicação das análises de variância, que só poderá ser aplicada a um conjunto de observações se estiverem satisfeitas as pressuposições de independência, normalidade e variância constante (VIEIRA & HOFFMANN, 1989).

Alguns parâmetros reprovados nos testes tiveram seus valores transformados e em seguida foram novamente submetidos aos mesmos testes, até se chegar a uma transformação de dados aceita e aprovada pelo método matemático. Só a partir deste testes preliminares é que as variáveis em estudo foram submetidas aos testes de significância, testes de médias e análise de regressão.

Dessa forma, os dados obtidos das análises realizadas nas amostras de solos foram agrupados em planilhas eletrônicas e, posteriormente, calculados os resíduos no software SAS e aplicados os teste de homogeneidade de variância, segundo os procedimentos de Cochran / Bartlet e normalidade pelo teste de Lilliefors com o uso do software SAEG 9.1. Em sequência, os dados foram submetidos à análise de variância e comparados por teste de confronto de médias (Turkey a 5% de probabilidade), utilizando o pacote estatístico SISVAR versão 5.1, com o intuito de construir gráficos para uma melhor visualização da eficiência do extrator químico em recuperar os metais de interesse para o estudo.

Foram verificadas as correlações lineares simples entre os valores dos metais pesados recuperados nos solos pelos extratores químicos, empregando o método de Pearson por meio do software SAEG 9.1.

3.3. ENSAIO DE LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM COLUNAS DE SOLO INDUZIDA POR AGENTE QUELANTE

Esse ensaio foi estabelecido devido à necessidade de se aumentar a biodisponibilidade dos metais pesado presentes nos solos dos hot-spots que apresentaram valores extremamente baixos no experimento anterior. Para que se obtenha êxito na tecnologia da fitoextração de metais pesados do solo é importante que as frações consideradas disponíveis para as plantas estejam em bons níveis de absorção para essas e que ao mesmo tempo, esses níveis não sejam fitotóxicos para as mesmas.

Neste experimento, foram testadas três doses do agente quelante EDTA em colunas segmentadas dos solos provenientes dos hot-spots. O principal objetivo deste experimento foi de estabelecer a melhor dose de EDTA a ser adicionado neste solo que possibilite um aumento em conjunto da disponibilidade dos metais pesados estudados neste ensaio.

3.3.1. MONTAGEM DAS COLUNAS

Esse ensaio foi conduzido no Laboratório de Contaminantes e Resíduos (LCR) da Embrapa Solos, usando o mix dos 5 maiores hot-spots do site contaminado cuja caracterização química e física estão nas tabelas 4.3 e 4.4 (vide Capítulo 4 seção 4.3) e os teores dos metais pesados biodisponíveis e pseudo-totais encontram-se descritos nas tabelas A.1 e A.2 (vide apêndices). O perfil do solo utilizado foi o do aterro (provavelmente um ARGISSOLO VERMELHO AMARELO) que apresenta em média 1,3 metros de profundidade. Foram coletados com o auxílio de uma retro-escavadeira em média, 1,5 toneladas de solo em cada um dos 5 hot-spots. Essas coletas foram identificadas e colocadas em bombonas de 50 litros e no setor de preparação de amostras da Embrapa Solos, delas, foram retiradas aleatoriamente aproximadamente 100 kg de cada hot-spot que foram misturados em cima de lona plástica e depois de homogenizadas, foram coletadas também aproximadamente 100 kg de solo que foram colocados em estufa de circulação de ar forçada a 40°C até a secagem homogênea das amostras que durou 12 dias. Após estes procedimentos, esse solo composto dos 5 hot-spots, foi passado em peneira de náilon (malha de 2mm) e, em seguida, foram montadas as colunas

segmentadas com o auxílio de um funil para que a sua distribuição física se desse de maneira homogênea ao longo de toda a coluna.

As colunas segmentadas foram construídas com 7 anéis de PVC de 6” com 5 cm de altura para cada anel, totalizando 35 cm de altura total para cada coluna. Foram utilizados silicone e fita adesiva para união dos segmentos e no fundo de cada coluna foi colocado em cap perfurado (também de 6”) e sobre esse cap foi disposto uma manta de drenagem tipo “bidim” com o intuito de evitar a perda de partículas de solo junto com o percolado drenante. Abaixo deste último anel com cap, foi acondicionado um funil de 8” visando o direcionamento do fluxo de coleta para os recipientes de coleta dos percolados em cada unidade experimental.

Após a montagem das colunas, cujo peso foi estabelecido de 6 kg por coluna, as mesmas foram acondicionadas em suportes dentro do LCR. Em seguida, foram irrigadas com água ultra-pura até atingir a capacidade de campo, vedadas e deixadas em repouso por 1 mês para que houvesse uma acomodação do arranjo físico das partículas das mesmas (figura 3.3).

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado consistindo na aplicação de três doses de EDTA P.A (Ácido Etileno-diemino-tetra-acético - $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2 \cdot 2H_2O$) da marca VETEC, com três repetições, totalizando 3 tratamentos e 9 parcelas experimentais, sendo que cada parcela foi constituída por uma coluna com 7 segmentos contendo 6 kg de solo. As doses de EDTA, diluídas em 2 litros de água mili-q, foram em gramas de EDTA para cada quilo de solo, de: 0,0; 0,5 e 1,0. Esses tratamentos foram ativados em 14/02/2008, através do fornecimento direto desta solução no topo de cada coluna. Vale salientar que nos topos das colunas foi confeccionado 1 anel a mais (em cada coluna) para servir de bacia de contenção das soluções e irrigação para as mesmas.



Figura 3.3: Detalhe da montagem das colunas de solo para estudos de agentes quelantes para fins de aumento da disponibilidade de metais pesados na solução e matriz do solo. Fonte: TAVARES (2009).

No intervalo de a cada 15 dias, foi adicionado 250 mL de água ultra-pura em cada coluna, assim como, medido o volume de água drenada em cada evento. Depois de medido os volumes drenados de cada coluna, foram separados em tubos tipo Falcon, 50 ml de percolado para serem analisados diretamente no ICP-AES da Embrapa Solos (figura 3.2), com o propósito de determinar os teores de metais pesados de interesse. Ao todo foram realizadas 5 coletas em cinco intervalos de tempo, totalizando 60 dias de ação do quelante EDTA sobre a matriz do solo.

No dia 08/05/2008 foram desmontadas as colunas da seguinte forma: cada coluna possuía 7 anéis (sendo o primeiro sem solo = bacia de contenção). Dessa forma, foram coletados 6 anéis nas seguintes profundidades de solo: 0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30. Para a coleta do solo dirigido às análises químicas posteriores, foram estabelecidas um procedimento padrão que consistia em desprezar a área da massa de solo próximo a bordadura (parede do anel) visando evitar o possível efeito de caminhos preferenciais de fluxo hidráulico já estabelecido em vários trabalhos científicos na área de experimentação com colunas de solos (figura 3.4). Deste modo, cada segmento em forma de fatias de pizza, foi cortado em um quadrado de 320 cm^3 (10 cm X 10 cm x 5 cm) a partir do centro geométrico do círculo em questão. Essa amostra foi então homogeneizada e em seguida segregada em duas com fins de análises das mesmas.

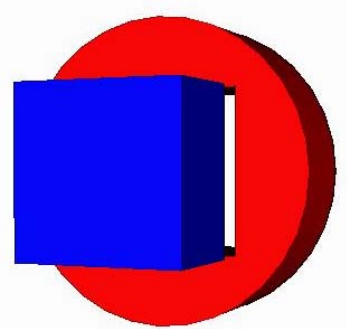


Figura 3.4: Detalhe da coleta de amostras de solo nos anéis segmentados.

Fonte: TAVARES (2009)

3.3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS DO HOT-SPOT

As caracterizações das propriedades físicas, químicas, de fertilidade e pedológica dos solos utilizados nas colunas são as mesmas descritas nos materiais e métodos da seção 3.2.1.1 e 3.2.1.2, pois se trata dos mesmos pontos de hot-spots determinados anteriormente.

3.3.3. ANÁLISES REALIZADAS NO SOLO

Após a efetivação dos tratamentos utilizando o quelante EDTA nos solos, foram realizadas análises para a caracterização das propriedades químicas e aferição das concentrações biodisponíveis e pseudo-totais dos metais pesados presentes nos solos, fazendo-se o uso dos mesmos 6 extratores químicos (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3, Água Régia, EPA-3051 e EPA-3051-Modificado) já descritos na seção 3.2.1.3.

3.3.4. ANÁLISES REALIZADAS NO PERCOLADO

A solução lixiviada nas colunas, denominada de percolado, foi quantificada volumetricamente e avaliada em cada evento (no total de 5 eventos), segundo sua condutividade eletrolítica e os metais pesados de interesse ambiental (Pb, Cd, Zn, Ni, Cu, Mn, Cr e Co). A condutividade eletrolítica foi determinada em medidor de condutividade de bancada, marca Tecnopon, modelo *mCA* –150 e os metais no ICP-AES.

3.3.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS

O delineamento experimental utilizado neste experimento foi inteiramente casualizado. Os tratamentos matemáticos aplicados nesta seção foram idênticos aos inicialmente realizados na seção 3.2.2.

Assim, os dados obtidos das análises realizadas nas amostras de percolado e solo foram organizados em planilhas eletrônicas e, em seguida, calculados os resíduos no software SAS e submetidos os teste de homogeneidade de variância, segundo os métodos de Cochran / Bartlet e normalidade pelo teste de Lilliefors, utilizando o software SAEG 9.1. Posteriormente, aplicou-se a análise de variância nos dados por meio do programa estatístico sisvar versão 5.1, assim como também, estes foram comparados por teste de confrontamento de médias (Turkey a 5% de probabilidade) e de regressão, visando à construção de gráficos para que se pudesse compreender e modelar o efeito das doses do agente quelante EDTA na matriz do solo e, conseqüentemente, na disponibilidade dos metais pesados em solução. Nos dados obtidos dos teores biodisponíveis e pseudo-totais dos metais pesados sob investigação, no estudo em questão, foram também verificados a correlação linear simples entre os extratores na recuperação dos metais, utilizando o método de Pearson através do software SAEG 9.1.

3.4. FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLO INDUZIDO POR AGENTE QUELANTE UTILIZANDO O CAPIM VETIVER [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Esse experimento foi realizado com o intuito de desenvolver técnicas combinadas para a remediação de áreas contaminadas por metais pesados. Nessa experimentação optou-se pela associação do uso do agente quelante EDTA com a espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)], de forma que o quelante pudesse propiciar uma maior disponibilidade dos metais na solução e matriz do solo e, conseqüentemente, a fitoextração destes pela espécie proposta.

Para a realização desse experimento utilizou-se um LATOSSOLO VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO, coletado no município fluminense de Barra do Piraí, RJ (22° 36' e 43° 57'), que foi submetido à contaminação artificial por quatro metais

pesados distintos (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}), em diferentes níveis de concentração. Após a contaminação aplicou-se dois tratamentos no solo, sendo um com e outro sem a adição do quelante EDTA e, em seguida, foram cultivadas mudas da espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. Assim, o objetivo desse estudo foi avaliar a capacidade do capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] em fitoextrair metais pesados em um latossolo contaminado artificialmente na presença ou não de agente quelante e verificar o seu potencial na remediação de áreas contaminadas por metais tóxicos.

3.4.1. MONTAGEM DO EXPERIMENTO

O experimento foi conduzido em casa-de-vegetação, entre o período de março de 2008 a janeiro de 2009, nas dependências da sede da Embrapa Solos, usando amostra de LATOSSOLO VERMELHO AMARELO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO (SANTOS, 1986; EMBRAPA, 2006), coletado na camada de 130 a 170 cm de profundidade, com as características físicas e químicas apresentadas na tabela 3.1. e 3.2. Esse solo foi escolhido em virtude de se tratar de um grande grupo de solos bastante representativo em zonas de clima tropical. Junto com o grande grupo classificado como ARGISSOLO, representam praticamente 70% dos solos brasileiros (EMBRAPA, 2006).

Esse solo foi seco em estufa de circulação forçada a 40°C e a separação se deu por tamisação para a determinação das frações terra fina, cascalho e calhaus e posteriormente seu encaminhamento para fins de análises físicas, químicas e mineralógicas, determinadas segundo os métodos recomendados pela EMBRAPA (1997).

De forma a aferir os teores biodisponíveis e pseudo-totais (tabela 3.2) dos metais pesados presentes nesse solo, alíquotas do mesmo foram submetida a extração química por 6 métodos distintos (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3, Água Régia, EPA-3051 e EPA-3051-Modificado) também utilizados no ensaio anterior (vide seção 3.2.1.3).

Depois de determinadas as características químicas do solo, pesaram-se 1,5 kg do mesmo para cada vaso (unidade experimental), perfazendo um total de 150 vasos, que foram mantidos em ambiente controlado em casa-de-vegetação da Embrapa-Solos (RJ).

Após este procedimento, o volume de solo destinado ao preenchimento dos vasos foi passado em peneira 2,0 mm e recebeu um corretivo de acidez composto de 600 mg de CaCO_3 (Reagen P.A.) e 100 mg de MgCO_3 (Isofar P.A.) para cada 1,5 kg de solo em cada vaso, totalizando 700 mg de corretivo por unidade experimental (Vaso com capacidade de 1,5 kg de solo). Os reagentes foram dissolvidos em 400 ml de água ultra-pura e

adicionados no solo contido em cada vaso, sendo o método de homogeneização realizado separadamente por meio de sacos plásticos. Esses produtos têm por objetivo neutralizar (diminuir ou eliminar) a acidez do solo e melhorar a absorção de nutrientes essenciais aos vegetais e ainda fornecer também alguns nutrientes como a cálcio e o magnésio. Esse solo permaneceu incubado por um período de 3 meses dentro da casa-de-vegetação com o objetivo de atingir um período mínimo de reação dos corretivos com a matriz do solo. As características físicas e químicas após a calagem são apresentadas na tabela 3.3.

Tabela 3.1: Análises dos atributos químicos e físicos do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico original antes da aplicação do corretivo de acidez de solo:

Atributos	Resultados	Interpretação
pH em H ₂ O (1:2,5)	4,90	Acidez Alta
PH em KCl (1M)	4,60	Acidez Alta
P (mg. dm ⁻³)	1,40	Muito Baixo
K (cmol _c . dm ⁻³)	0,20	Médio
Ca (cmol _c . dm ⁻³)	0,00	Baixo
Mg (cmol _c . dm ⁻³)	0,40	Baixo
H + Al (cmol _c . dm ⁻³)	2,10	-
S (cmol _c . dm ⁻³)	0,50	-
T (cmol _c . dm ⁻³)	2,70	-
V (%)	20,00	Muito Baixo
C orgânico (%)	0,14	Muito Baixo
N (%)	0,04	Baixo
C/N	3,50	Baixo
Calhaus (>20mm) (%)	0,00	-
Cascalho (2 – 20mm)	0,00	-
Terra fina (< 2mm) (%)	100,00	-
Argila (%)	66,00	-
Silte (%)	7,00	-
Areia (%)	27,00	-
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	1,46	-
Densidade real (g.cm ⁻³)	2,67	-
Porosidade (%)	45,00	-
Grau de floculação (%)	100,00	-
Argila dispersa em água (%)	0,00	-

Tabela 3.2: Análise dos metais pesados de interesse por diferentes extratores químicos no Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico original antes da aplicação do corretivo de acidez de solo:

	Ni^{2+}	Cd^{2+} mg.kg^{-1}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
Teores Biodisponíveis				
DTPA	< L.D.	< L.D.	0,09	0,20
Mehlich-1	< L.D.	< L.D.	2,37	0,29
Mehlich-3	< L.D.	< L.D.	2,06	1,29
Teores Pseudo -Totais				
Água Régia	14,90	4,98	< L.D.	33,43
EPA 3051	10,83	3,78	9,76	17,07
EPA 3051-M	7,95	4,08	11,13	14,74

Tabela 3.3: Análises dos atributos químicos e físicos do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico após da aplicação do corretivo de acidez de solo:

Atributos	Resultados	Interpretação
pH em H_2O (1:2,5)	6,40	Acidez Baixa
PH em KCl (1M)	6,10	Acidez Baixa
P (mg. dm^{-3})	1,50	Muito Baixo
K ($\text{cmol}_c. \text{dm}^{-3}$)	0,20	Médio
Ca ($\text{cmol}_c. \text{dm}^{-3}$)	3,10	Médio
Mg ($\text{cmol}_c. \text{dm}^{-3}$)	0,50	Médio
H + Al ($\text{cmol}_c. \text{dm}^{-3}$)	1,00	-
S ($\text{cmol}_c. \text{dm}^{-3}$)	1,40	-
T ($\text{cmol}_c. \text{dm}^{-3}$)	2,40	-
V (%)	58,00	Médio
$\text{C}_{\text{orgânico}}$ (g.kg^{-1})	0,15	Muito Baixo
N (g.kg^{-1})	0,04	Baixo
C/N	3,75	Baixo
Calhaus (>20mm) (%)	0,00	-
Cascalho (2 – 20mm) (%)	0,00	-
Terra fina (< 2mm) (%)	100,00	-
Argila (%)	66,00	-
Silte (%)	7,00	-
Areia (%)	27,00	-
Densidade aparente (g.cm^{-3})	1,46	-
Densidade real (g.cm^{-3})	2,67	-
Porosidade (%)	45,00	-
Grau de floculação (%)	100,00	-
Argila dispersa em água (%)	0,00	-

Tabela 3.4: Quantidade de Metais Pesados aplicados em cada tratamento:

Metal	Dose 0	Dose 1	Dose 2	Dose 3	Dose 4	Fórmula do Sal
Pb (CETESB)	0,00	200,00	400,00	800,00	1.600,00	(mg.kg ⁻¹ solo)
Sal (mg/vaso)	0,00	480,00	960,00	1.920,00	3.840,00	Pb(NO ₃) ₂
Cd (CETESB)	0,00	5,00	10,00	20,00	40,00	(mg.kg ⁻¹ solo)
Sal (mg/vaso)	0,00	20,66	41,31	82,63	165,26	CdCl ₂ .2½H ₂ O
Ni (CETESB)	0,00	35,00	70,00	140,00	280,00	(mg.kg ⁻¹ solo)
Sal (mg/vaso)	0,00	258,77	517,54	1.035,09	2.070,17	NiSO ₄ .7H ₂ O
Zn (CETESB)	0,00	500,00	1.000,00	2.000,00	4.000,00	(mg.kg ⁻¹ solo)
Sal (mg/vaso)	0,00	3.406,26	6.812,52	13.625,04	27.250,07	ZnSO ₄ .7H ₂ O

Decorridos este período de incubação, o solo foi contaminado com os metais pesados de interesse seguindo os níveis propostos de acordo com a tabela de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea da CETESB (2001), de modo que os níveis fossem equidistantes (visando uma melhor análise estatística dos resultados) e estivessem próximos aos valores de intervenção agrícola, residencial e industrial, além de 2X os valores de intervenção industrial (tabela 3.4). Desta forma, se obtém um espectro bem realista de uma possível contaminação em uma matriz de solo por metais pesados.

Após a calagem, as amostras de solo acondicionadas nos vasos foram submetidas a uma contaminação artificial por quatro metais pesados distintos (Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺), assim como, pelo MIX destes (Cd²⁺ + Pb²⁺ + Ni²⁺ + Zn²⁺), em cinco diferentes níveis de concentração. Para isso, foram utilizados os seguintes sais (padrão P.A. – VETEC): Cd(NO₃)₂.4H₂O; Ni(NO₃)₂.6H₂O; Pb(NO₃)₂ e Zn(NO₃)₂.6H₂O. Esses sais foram pesados de acordo com a massa necessária a se obter os níveis de contaminação solicitados, vide tabela 3.4. Depois de quantificadas as massas dos sais, estas foram diluídas em 300 ml de água ultra-pura e adicionadas nos vasos segundo o contaminante a ser empregado. O procedimento de homogeneização foi realizado separadamente por meio de sacos plásticos.

Posteriormente ao período de três meses da contaminação do solo, foram aplicados os tratamentos com o uso de quelantes, sendo um tratamento composto pela adição de uma dose de 0,5 g.kg⁻¹ (relação massa do quelante : massa do solo) e outro sem a adição do quelante. O quelante utilizado foi o EDTA (Ácido Etileno-diemino-tetraacético - C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂.2H₂O) da marca VETEC.

Passado o intervalo de um mês da aplicação do quelante no solo, mudas da espécie [*Vetiveria zizanioides* (L.)] foram cultivadas nos vasos (Figura 3.5) por um período de dois meses. Durante o cultivo, os vasos foram irrigados de modo a não ultrapassar o limite mínimo de 70% da capacidade de campo deste solo. Em intervalos semanais os vasos eram irrigados com 50 ml de solução de HOAGLAND, modificada por ARNON, 1950. É importante destacar, que na solução inicialmente proposta por Hoagland e Arnon, em sua composição existe o quelante EDTA, mas este não foi utilizado na composição final da solução nutritiva deste experimento, que teve como intuito a não interferência do mesmo nos tratamentos propostos.

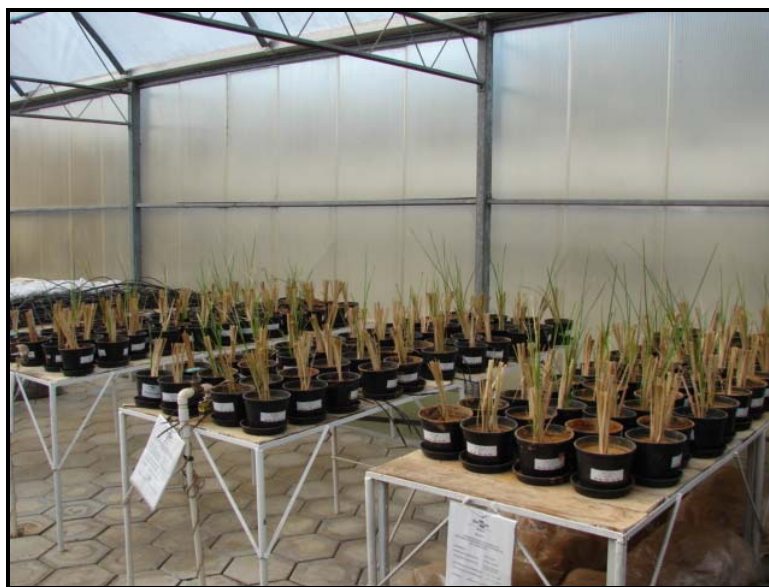


Figura 3.5: Mudas de vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] cultivadas nos 150 vasos em casa-de-vegetação da Embrapa-Solos (RJ).

Fonte: TAVARES (2009)

Sucedido o período de cultivo do vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] (Figura 3.6), esta foi coletada dos vasos e sua biomassa vegetal segregada em parte aérea e sistema radicular. Essa separação foi feita através de corte das mudas realizadas na altura do colo das mesmas. As plantas cortadas foram lavadas, acondicionadas em sacos de papel e secas em estufas de ar com circulação forçada à temperatura entre 65 e 70 °C até atingir o peso constante. Depois de secas, as partes da planta (aérea e raiz) foram pesadas para a determinação da biomassa seca. Em seguida, as partes da planta foram

móidas em moinho da marca IKA, modelo A11, do Lasp da Embrapa Solos. Depois de móidas, as partes das plantas foram acondicionadas em recipiente de polietileno e direcionadas para análises, com o objetivo de se obter o estado nutricional desta, assim como, determinar os teores de metais pesados fitoextraídos.

Transcorrido o procedimento de coleta das plantas, cerca de 300g de amostras de solo foram retiradas de cada vaso e direcionadas para secagem em estufa de circulação de ar forçada a 40⁰C até a secagem homogênea e, em seguida, passadas em peneira de náilon (malha de 2 mm). Essas amostras foram encaminhadas para análise das propriedades químicas do solo e dos teores biodisponíveis e pseudo- totais dos metais (Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ e Zn²⁺) sob investigação.

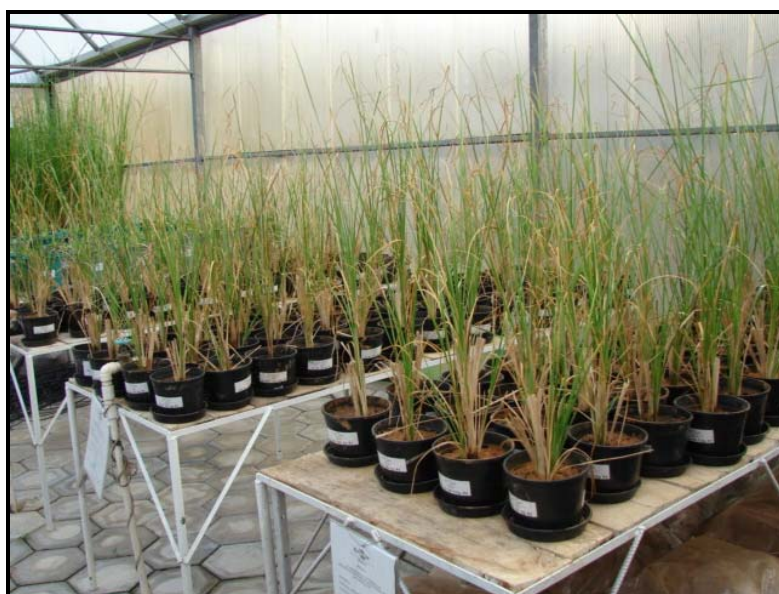


Figura 3.6: Mudanças de vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] após o período de 2 meses de cultivos em casa-de-vegetação da Embrapa-Solos (RJ).

Fonte: TAVARES (2009)

3.4.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido em delineamento experimental inteiramente casualizado (DIC), com três repetições, em esquema fatorial 5 x 5 x 2 x 1 x 3, em parcelas subdivididas, sendo o fatorial composto de: 5 contaminantes; 5 níveis de

contaminação; 2 tratamentos (com e sem quelante EDTA); 1 espécie vegetal e 3 repetições, perfazendo um total de 150 unidades experimentais (Tabela 3.5).

Segundo GOMES (1990) e SANTOS, *et al.* (2008), os experimentos inteiramente casualizados apresentam certas vantagens importantes em relação a experimentos de delineamentos mais complexos, tais como:

- Qualquer número de repetições ou de tratamentos pode ser usado e o número de repetições pode variar de um tratamento para outro sem que isso dificulte a análise;
- O número de graus de liberdade para o resíduo é o maior possível; e
- A perda de unidades experimentais não ocasionará dificuldades para a análise.

Tabela 3.5: Delineamento experimental utilizado na experimentação:

Metal (contaminante)	Níveis de contaminação (mg.kg ⁻¹)	Tratamento (com e sem quelante)	Espécie vegetal	Repetições				
Cd ²⁺	0	2	1	3				
Cd ²⁺	5	2	1	3				
Cd ²⁺	10	2	1	3				
Cd ²⁺	20	2	1	3				
Cd ²⁺	40	2	1	3				
Ni ²⁺	0	2	1	3				
Ni ²⁺	35	2	1	3				
Ni ²⁺	70	2	1	3				
Ni ²⁺	140	2	1	3				
Ni ²⁺	280	2	1	3				
Zn ²⁺	0	2	1	3				
Zn ²⁺	500	2	1	3				
Zn ²⁺	1000	2	1	3				
Zn ²⁺	2000	2	1	3				
Zn ²⁺	4000	2	1	3				
Pb ²⁺	0	2	1	3				
Pb ²⁺	200	2	1	3				
Pb ²⁺	400	2	1	3				
Pb ²⁺	800	2	1	3				
Pb ²⁺	1600	2	1	3				
MIX (Cd ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺ + Pb ²⁺)	(0+0+0+0)	2	1	3				
MIX (Cd ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺ + Pb ²⁺)	(5+35+500+200)	2	1	3				
MIX (Cd ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺ + Pb ²⁺)	(10+70+1000+400)	2	1	3				
MIX (Cd ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺ + Pb ²⁺)	(20+140+2000+800)	2	1	3				
MIX (Cd ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺ + Pb ²⁺)	(40+280+4000+1600)	2	1	3				
Fatorial								
5	X	5	X	2	X	1	X	3
Unidades Experimentais								= 150 vasos

Os experimentos em parcelas subdivididas são muito utilizados na experimentação agrônômica, em que a natureza do material experimental ou as operações envolvidas, tornam difícil o manuseio de todas as combinações dos fatores, de uma mesma maneira. Como o próprio nome indica, a característica dos experimentos em parcelas subdivididas está na divisão das parcelas em subparcelas que devem ser distribuídas ao acaso, dentro de cada parcela. As parcelas por sua vez, podem ser dispostas em qualquer delineamento, mas geralmente são distribuídas em blocos ao acaso, quadrado latino ou inteiramente ao acaso. No caso desta experimentação, o delineamento foi inteiramente casualizado em esquema fatorial, e as subparcelas corresponde aos 6 extratores utilizados nas análises do solo em todas as etapas da experimentação (Solo original; Solo após à contaminação; Solo após à aplicação do quelante EDTA e Solo após o tratamento com a espécie vegetal), no qual foram divididas (as mesmas amostras compostas) em seis agrupamentos de amostragem de solo para ser determinados os teores biodisponíveis e pseudo-totais, utilizando os diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3, Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 – Modificado). Como a segregação das amostras de solos para a determinação analítica das concentrações dos metais pesados de interesse pelos diferentes extratores foram realizadas nas mesmas amostras e no mesmo tempo, leva-se a definir que esse procedimento que trata-se de parcelas subdivididas.

Nos experimentos em parcelas subdivididas temos dois resíduos distintos: O resíduo (a), referente às parcelas e que depende do delineamento usado, e o resíduo (b), que corresponde as subparcelas dentro das parcelas.

3.4.3. ANÁLISES REALIZADAS NO SOLO

Foram realizadas análises das propriedades químicas do Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico Argissólico (conforme descritas na seção 3.2.1.1.) em três momentos distintos, sendo estes: após a coleta, após o processo de calagem e após o período de cultivo do capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

As determinações dos teores biodisponíveis e pseudo-totais dos metais pesados de interesse no estudo (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+}) foram obtidos em diferentes períodos, sendo estes realizados após os seguintes procedimentos: coleta do solo, contaminação do solo, aplicação do quelante EDTA no solo e o cultivo do capim vetiver. Os métodos utilizados foram baseados em 6 diferentes extratores químicos (DTPA, Mehlich-1,

Mehlich-3, Água Régia, EPA-3051 e EPA-3051-Modificado), já descritos no ensaio anterior (vide seção 3.2.1.3).

3.4.4. ANÁLISES REALIZADAS NO TECIDO VEGETAL

O material vegetal seco (raiz e parte aérea) foi submetido a digestão nitro-perclórica por via úmida (sistema aberto). As amostras após serem digeridas foram transferidas para tubos do tipo falcon e avolumadas para 30 ml. As determinações dos teores de Ca, Al, Cu, Fe, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd, Pb e P foram obtidas por meio do ICP-AES e os teores de K por meio de Fotômetro de Chama, da marca Digimed, modelo DM-61 do Lasp da Embrapa Solos.

A quantificação do teor de nitrogênio no tecido vegetal foi avaliada pelo método de destilação e titulação Kjeldahl (EMBRAPA, 2009). As amostras após serem digeridas em ácido sulfúrico (H_2SO_4) foram destiladas em meio fortemente alcalino, utilizando o destilador marca Velp Científica, modelo UDK 142 do Lasp da Embrapa Solos. O NH_4^+ condensado foi coletado na solução de H_3BO_3 e titulado com solução de HCl em bureta automática da marca Metrohm, modelo 776 Dosimat do Lasp da Embrapa Solos.

Como parte dos protocolos analíticos foram utilizadas amostras certificadas do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal (ESALQ/USP) do ano 23 (biênio 2008-2009), de forma a assegurar uma maior precisão nos resultados das análises realizadas.

3.4.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS

Os tratamentos matemáticos aplicados nesta seção foram idênticos aos inicialmente realizados na seção 3.2.2.

Dessa forma, os resultados aferidos das análises realizadas nas amostras de solo e tecido vegetal foram organizados em planilhas eletrônicas e, em seguida, calculados os resíduos utilizando o software SAS e executados os teste de homogeneidade de variância, segundo os métodos de Cochran / Bartlett e normalidade pelo teste de Lilliefors, por meio do software SAEG 9.1. Em seqüência, foi realizada a análise de variância nos dados utilizando o pacote estatístico SISVAR versão 5.1 e aplicado o teste de comparação de médias (Turkey a 5% de probabilidade) e de regressão, com propósito de construir

gráficos para se obter uma melhor visualização do efeito do quelante na disponibilização dos metais pesados na solução e matriz do solo, assim como, avaliar a eficiência dos diferentes extratores químicos recuperação dos metais pesados e do capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] na fitoextração dos mesmos.

A eficiência dos extratores químicos na predição da disponibilidade de metais pesados às plantas foram também avaliadas através da análise de correlação linear simples entre os teores determinados nas amostras de planta e os teores removidos do solo pelos extratores utilizados. Na obtenção das correlações lineares simples seguiu-se o método de Pearson, por meio do software SAEG 9.1.

O potencial das plantas em fitorremediar o solo pode ser medido usando alguns índices. O índice de translocação (IT) sugerido por BICHEQUER & BOHRLIN (citado por PAIVA *et al.*, 2002) avalia a capacidade das espécies em translocar os metais da raiz para a parte aérea.

$$IT (\%) = \frac{QPA \text{ (mg.vaso}^{-1}\text{)}}{QAR \text{ (mg.vaso}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad \text{[Equação 3.1.]}$$

Onde;

QPA = quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg.vaso⁻¹; e

QAR = quantidade acumulada dos elementos na parte aérea + raiz, em mg.vaso⁻¹.

A transferência dos metais pesados do solo para a planta pode ser avaliada pelo fator de transferência (F).

$$F = \frac{CPA \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)} + CSR \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}}{CT \text{ (mg.kg}^{-1}\text{)}} \quad \text{[Equação 3.2.]}$$

Onde;

CPA = concentração dos elementos na parte aérea, em mg.kg⁻¹;

CSR = concentração dos elementos no sistema radicular, em mg.kg⁻¹; e

CT = concentração dos elementos total no solo (USEPA 3051), em mg.kg⁻¹.

A partir desses índices, pode-se determinar a eficiência da remoção dos metais pesados de interesse, bem como o tempo necessário para a remoção destes a níveis permitidos pela legislação vigente.

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{QPA (mg.vaso}^{-1}\text{)}}{\text{QR (mg.vaso}^{-1}\text{)}} \times 100 \quad [\text{Equação 3.3.}]$$

Onde;

QPA = quantidade acumulada dos elementos na parte aérea, em mg.vaso⁻¹; e

QR = quantidade acumulada dos elementos a ser extraído, em mg.vaso⁻¹.

$$\text{Tempo (anos)} = \frac{\text{R}}{\text{Eficiência (\%)}} / \text{NC} \quad [\text{Equação 3.4.}]$$

Onde;

R = porcentagem dos elementos a ser removidos do solo, em %;

Eficiência = eficiência na remoção dos elementos, em %; e

NC = número de ciclos da cultura por ano.

ANDRADE *et al.*, (2007), citam que ainda existem poucas informações sobre a capacidade de extração de metais por diferentes espécies vegetais, e que o assunto apresenta certa complexidade, pois tanto a espécie ou variedade como também o ambiente a ser remediado determinam a real capacidade de descontaminação. Segundo esses autores, a capacidade de extração é avaliada por meio do coeficiente de extração, que indica o percentual de metal retirado do solo, e é dado por:

$$\text{CE} = \frac{\text{CMMSV}}{\text{CMMSS}} / \text{NC} \quad [\text{Equação 3.5.}]$$

Onde;

CE = coeficiente de fitoextração;

CMMSV = concentração do metal na matéria seca vegetal, em g; e

CMMSS = concentração do metal na matéria seca do solo, em g.

3.5. ENSAIO DE EQUILIBRIO EM LOTE

O ensaio de equilíbrio em lote foi direcionado para a determinação do comportamento sorcivo da biomassa de macrófitas aquáticas proposta para aplicação em barreiras reativas permeáveis visando a remediação de aquíferos contaminados por metais pesados. Em linhas gerais, um volume conhecido de solução (V) contendo uma concentração inicial (C_0) de um dado contaminante é colocado em um recipiente. Uma conhecida massa de solo ou biomassa (m) é então adicionada ao recipiente e a mistura formada é agitada e levada ao equilíbrio. O solo ou a biomassa é então separado por filtragem em papel filtro e a solução resultante é analisada por ICP-Plasma. A concentração do contaminante na alíquota (C) é determinada (Figura 3.7) e a concentração no solo ou biomassa ou biomassa (x/m) é calculado pela equação que está na figura 3.8.

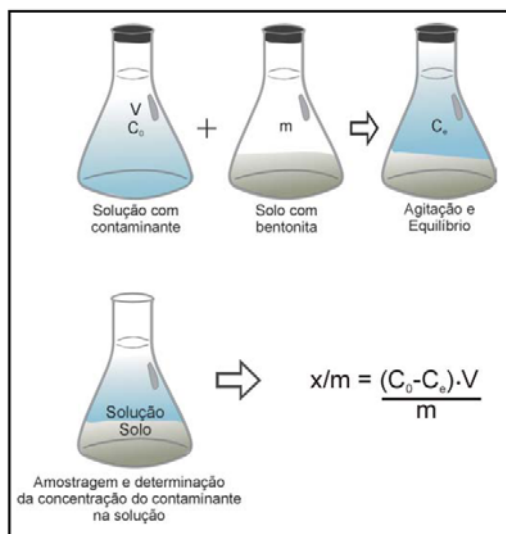


Figura 3.7: Metodologia do ensaio de equilíbrio de lote, adaptado de PALMER & JOHNSON (1991).

FONTE: ALAMINO (2004)

Neste estudo, foram executados cinco ensaios distintos usando solução contaminante sintética de cádmio, chumbo, níquel e zinco isoladamente (sistema monoelementar) e o mix desses quatro metais (sistema multielementar). Em todos os ensaios, o objetivo foi o de avaliar a capacidade de adsorção pela biomassa de macrófitas

dos contaminantes em questão. Visando uma melhor compreensão deste trabalho, a metodologia do ensaio de equilíbrio em lote foi dividida em várias etapas:

3.5.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES CONTAMINANTES

As soluções utilizadas nos ensaios para o estudo dos contaminantes Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram preparadas em laboratório através de diluição de sais (padrão TITRISOL da MERK P.A.) de CdCl_2 ; NiCl_2 ; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e ZnCl_2 em água deionizada ultra-pura, de modo que fosse possível conseguir uma série em progressiva diminuição de aproximadamente 8 concentrações distintas (ROY *et al.*, 1991). Foram elaboradas soluções com as seguintes concentrações: 1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 mg.kg^{-1} .

Os ensaios com metais pesados foram realizados segundo a norma EPA/530/SW-87/006-F da Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos da América (USEPA).

As concentrações dos elementos nas soluções foram determinadas por meio de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 300.

3.5.2. DETERMINAÇÃO DA RAZÃO SOLO : SOLUÇÃO

Defini-se razão solo: solução como a quantidade em massa seca do biosorvente dividida pelo volume da solução contaminante utilizada nos ensaios. Essa determinação é de grande importância, pois a escolha de uma razão solo: solução adequada pode influenciar diretamente no pH, na força iônica e na composição química das suspensões, que, por sua vez, pode vir a interferir nos dados de adsorção (ROY *et al.*, 1991).

Com o intuito de escolher a melhor proporção solo/solução, foi realizada uma correção da massa da biomassa das macrófitas que foi utilizada neste ensaio. Essa correção foi realizada através do cálculo da massa úmida descontada da umidade higroscópica. A umidade higroscópica da biomassa foi conhecida depois dessa biomassa ser seca em estufa de circulação forçada a 40°C.

Uma série de razões entre 1:4 e 1:500 foram previamente testadas, num ensaio que durou 24 horas, onde se variaram as quantidades de material sorvente utilizado, mantendo-se constante a concentração da solução. As amostras foram colocadas para agitação em tubos tipo Falcon com um volume constante de 50 mL e após decorrido o tempo as amostras foram filtradas e analisadas. Foram estabelecidas as seguintes

proporções de biosorvente/solução: 1:4, 1:10, 1:20, 1:50, 1:100, 1:200 e 1:500 massa/volume. Segundo orientações da USEPA (1992) a proporção considerada ideal é aquela que apresentar taxa de adsorção entre 10 a 30%. Essa faixa de adsorção é definida por dados empíricos e pode ser considerada uma quantidade suficiente e estatisticamente relevante podendo ser adquirida através da Equação 3.6. (ROY *et al.*, 1991):

$$\%A = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \quad [\text{Equação 3.6.}]$$

Onde;

%A = Variação em percentual da quantidade adsorvida pelo solo;

C₀ = Concentração inicial da solução antes do contato com o solo (mg/L);

C = Concentração final, após 24 horas de ensaio (mg/L).

Para os elementos e/ou mix que não atingiram essa taxa de adsorção, foram realizados diluições menores (1:600, 1:700, 1:800, 1:900 e 1:1000), com a finalidade de se obter a proporção ideal. Logo, considerando o volume dos recipientes Falcons utilizados de 50 ml e que se deve usar 70% desta capacidade (fator este determinado para possibilitar uma perfeita agitação da massa dentro do recipiente), as relações de massa seca do biosorvente / volume de solução contendo as concentrações iniciais de 100 mg kg⁻¹ dos contaminantes, estão na tabela 3.6. O tempo de ensaio estabelecido teve uma duração de 24 horas.

Tabela 3.6: Massa em gramas utilizadas nos tubos Falcons:

Proporção	Massa de macrófita seca (g)
1 : 4	8,0000
1 : 10	3,6364
1 : 20	1,9048
1 : 50	0,7843
1 : 100	0,3960
1 : 200	0,1990
1 : 500	0,0798
1 : 600	0,0665
1 : 700	0,0571
1 : 800	0,0499
1 : 900	0,0444
1 : 1000	0,0399

3.5.3. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Depois da razão solo:solução estabelecida, se faz necessário determinar o tempo mínimo necessário para se estabelecer o equilíbrio entre a fase sólida e a solução, que é o tempo mínimo necessário para que a mistura solo:solução contaminante permaneça em contato, possibilitando a interação máxima entre essa mistura, permitindo desta forma a ocorrência da maior parte das reações. Sendo a sorção um processo termodinâmico, há conveniência em se expressar a capacidade sorciva do solo a partir do equilíbrio entre as fases. O tempo de equilíbrio em ensaios de sorção é o intervalo no qual o sistema alcança o equilíbrio químico, e a concentração dos produtos e reagentes não varia em função do tempo (LEITE, 2001).

Na prática o tempo de equilíbrio é definido como o mínimo tempo necessário para estabelecer uma mudança na taxa de concentração da solução igual ou menor que 5 % para um intervalo mínimo de 24 horas (USEPA, 1992).

Para avaliação do tempo de equilíbrio foram utilizados frascos tipo Falcon de 50 mL, utilizando-se um volume de 40 ml de solução contaminante e biomassa de macrófitas na proporção definida no ensaio anterior. Foram escolhidos os tempos de 1h, 4 hs, 8 hs, 24 hs e 72 hs. Após o período sob agitação em mesa agitadora Marca TECNAL modelo TE 240, a 2000 rpm (Figura 3.8), as soluções foram filtradas em papel filtro de filtragem média e após a filtragem, foram realizadas as leituras das concentrações por meio de Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES), marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000.



Figura 3.8: Fotografia da mesa agitadora da Embrapa Solos utilizado nos ensaios de batelada. Fonte: TAVARES (2009)

O tempo de equilíbrio é determinado por meio da equação 3.7. de ROY *et al.*, (1991):

$$\% \Delta C = \frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \cdot 100 \quad \text{[Equação 3.7.]}$$

Onde;

$\% \Delta C$ = Variação da mudança de concentração;

C_1 = Concentração da solução no tempo (mg/L);

C_2 = Concentração da solução depois de 1, 24, 48 e 72 horas (mg/L).

3.5.4. ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE PROPRIAMENTE DITO

Uma vez escolhida a melhor proporção solo:contaminante e com o tempo de equilíbrio estimado, foi realizado os ensaios de equilíbrio em lote propriamente dito. Este consistiu em colocar sob agitação durante o tempo de equilíbrio pré-definido, concentrações diferentes de soluções dos metais contaminantes. Foram definidas oito concentrações diferentes: 1, 5, 10, 20, 40, 60, 80, e 100 mg/l dos metais Cd, Pb, Ni e Zn e o mix envolvendo todos os metais nestas mesmas concentrações com a biomassa das macrófitas. As misturas foram dispostas em tubos tipo Falcon com capacidade de 50 mL sendo utilizados apenas 70% de sua capacidade volumétrica (35 mL), e colocados no sistema de agitação (mesa agitadora) sendo retirados após o tempo especificado no ensaio anterior. Por fim, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem média, e o líquido filtrado foram analisados através do ICP-AES para leitura das concentrações dos metais e analisados os valores de pH e CE respectivamente por potenciômetro portátil marca TECNAL, modelo TEC-2 e condutivímetro portátil marca TECNAL, modelo TEC-4MP.

Após a leitura dos metais no ICP-Plasma, calculou-se o valor da concentração de soluto na fase sólida (C_s) utilizando-se a equação 3.8.:

$$C_s = x / m \quad \text{[Equação 3.8.]}$$

Onde;

C_s = Concentração de soluto na fase sólida (mg/L);

m = Massa do solo (g);
 $x = V_s \cdot C$ = Massa adsorvida;
 V_s = Volume da solução (L);
 $C = C_0 - C_c$ = Concentração adsorvida;
 C_0 = Concentração inicial (mg/L);
 C_c = Concentração de equilíbrio (mg/L).

Com os dados dos resultados do Ensaio de Batelada, os parâmetros puderam ser estimados por meio da adaptação de curvas teóricas aos dados das isotermas. Essa adaptação foi feita com base nos modelos das equações de Freundlich e Langmuir. O modelo mais adequado foi selecionado com base na comparação dos valores dos coeficientes de determinações (R^2), para cada amostra e íon estudados, optando-se pelos valores mais próximos a 1.

3.6. ENSAIO DE COLUNA EM LEITO FIXO

Este ensaio complementa a avaliação preliminar do transporte dos contaminantes (metais pesados) nas biomassas das macrófitas mortas propostas para composição das paredes permeáveis das barreiras reativas feitas através dos ensaios de equilíbrio em lote, visto que simulam as condições de fluxo no meio poroso e obtém-se também o perfil de concentração do contaminante e seus subprodutos ao longo da coluna.

Esse ensaio consiste em percolar a solução contendo o contaminante, através de uma coluna cilíndrica preenchida com biomassa seca em estufa de macrófitas mortas a uma vazão controlada e constante. O efluente é recolhido periodicamente (intervalos pré-estabelecidos) para a determinação da sua concentração. Neste estudo utilizou-se uma coluna confeccionada em acrílico com altura de 29 cm e 4 cm de diâmetro interno (Figura 3.9). A base da coluna foi confeccionada em forma de funil invertido contendo em seu topo um diafragma perfurado. Sobre esse diafragma foi colocada uma camada de pérolas de vidro a uma altura de 1 cm. Tanto o diafragma como a camada de pérolas de vidro foram projetados no sentido de permitir que o fluxo fosse distribuído uniformemente, sem que haja caminhos preferenciais, visando manter a constante a frente de molhamento do sistema. Sobre essa camada de pérolas de vidro foi moldado o corpo de prova de 27 cm de altura com auxílio de um funil e compactado a cada 5 cm com auxílio de um bastão de vidro para que a biomassa se distribísse uniformemente pela coluna, de modo a manter

uma porosidade de 0,6 determinado por granulometria. Na parte superior da coluna foi colocado mais uma camada de 1 cm de pérolas de vidro e no diafragma de saída da coluna foi colocada uma manta de drenagem tipo bidim com a finalidade de filtrar e evitar o arraste de material da biomassa para o recipiente coletor. A coluna foi montada em suporte de garras e nivelada nos sentidos horizontal e vertical com o auxílio de um nível de água.



Figura 3.9: Fotografia do sistema de coluna de leito fixo da Embrapa Solos.

Fonte: TAVARES (2009)

As soluções utilizadas nos ensaios para o estudo dos contaminantes Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} foram preparadas em laboratório através de diluição de sais (padrão P.A. VETEC) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada ultra-pura. As concentrações de cada tratamento foram: 106,00; 103,00; 98,00 e 107,00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectivamente para o Ni^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} e Zn^{2+} no sistema monoelementar. Já no sistema multielementar, as concentrações foram de: 26,30; 26,10; 27,40 e 26,20 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectivamente para o Ni^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} e Zn^{2+} . Para o MIX total, a concentração inicial da soma de todas as soluções foi de 106,00 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

As soluções contaminantes foram armazenadas em reservatórios tipo bombona com 50 litros de capacidade e foram percoladas em fluxo ascendente pela coluna através do uso de uma bomba peristáltica marca Farmacia Biotech modelo LKB Pump P-1, com uma vazão de 12 mL/min, utilizando tubos de 3 mm e de 8 mm, tanto na entrada como na saída da coluna.

No início de cada ensaio, o corpo de prova (biomassa de macrófita) foi percolado por água deionizada (mili-q) em três intervalos distintos (de 30 em 30 minutos) com o objetivo de uniformizar o fluxo hidráulico e a saturação total da biomassa das macrófitas.

Após a saturação da coluna com água deionizada durante as primeiras 1,5 horas (3 coletas de branco), iniciou-se a percolação com as soluções contaminantes na concentração pré-estabelecida como faixa mais alta para este trabalho (100 mg/L). As amostras foram coletadas na saída do topo da coluna em intervalos de tempo pré-determinados até que se foi alcançado o equilíbrio do sistema (exaustão da coluna) utilizando tubos tipo Falcon marca TPP virgens com capacidade para 50 mL. Todas as amostras foram filtradas utilizando filtros de papel de média permeabilidade. Foram coletadas amostras do efluente da coluna com intervalos de 0,5 h nas primeiras 3 hs, seguido de intervalos de 1 h até as 12 primeiras horas e após este período o intervalo passou para 2 hs até o final de cada ensaio. Foram determinadas nestas amostras as concentrações residuais no percolado do metal pesado em estudo, bem como a condutividade elétrica (CE) e o potencial hidrogeniônico (pH).

A partir dos dados obtidos nas colunas, foram plotados os resultados em gráficos visando à confecção das curvas de passagem, representadas pela plotagem do tempo em horas pela concentração relativa dos contaminantes encontradas no efluente. A área sobre a curva de passagem representa a capacidade de adsorção da coluna (Q_e). Desta forma, foram calculadas as integrais de cada curva com o auxílio do programa Origin[®], para que fossem encontrados os respectivos valores de Q_{rem} (capacidade de remoção da coluna) para cada metal pesado analisado separadamente e em conjunto (mix).

Segundo KLEINÜBING (2006) a quantidade de metal retido no leito fixo até a saturação é obtida pelo balanço de massa na coluna usando os dados de saturação da mesma, a partir das curvas de ruptura, podendo demonstrar que a área da curva $(1 - C/C_0)$ é proporcional à quantidade do metal retida. Essa quantidade retida é calculada pela equação 3.9.:

$$q = C_0 \cdot V / 1000m \int_0^t (1 - C_{saída} |_{z=L} / C_0) dt \quad [\text{Equação 3.9.}]$$

Onde;

q = Capacidade total de adsorção do metal (mg/g);

m = Massa seca da biomassa (g);

V = Vazão volumétrica da solução (cm^3/min);

$C_{\text{saída}}$ = Concentração do metal na saída da coluna (mg/L);

C_0 = Concentração inicial do metal (mg/L); e

T = Tempo (min).

3.6.1. PARÂMETROS PARA DESIGN DE COLUNAS EM LEITO FIXO

Visando um melhor entendimento dos cálculos realizados nestes ensaios, as formulações utilizadas nos experimentos de coluna em leito fixo, foram estabelecidos vários parâmetros, visando o objetivo final que é a integração da área das curvas estabelecidas para a determinação da capacidade máxima de adsorção da biomassa de macrófita morta utilizadas para os metais pesados de interesse neste estudo, tanto em sistema monoelementar como em sistema multielementar. Esses parâmetros foram compilados de SOUZA (2007).

Densidade aparente (ρ_{ap}) e de empacotamento (ρ_{e})

A densidade aparente é a relação de massa por unidade de volume do adsorvente no leito. Ela foi determinada pelo método ASTM (América Society for Testing and materias) D2854. A partir da densidade aparente foi calculado o volume aparente (V_{ap}) para uma determinada massa (GABAI, 2000).

Posteriormente determinou-se a densidade de empactamento do leito (ρ_{E}), representada pela equação 3.10:

$$\rho_{\text{E}} = \frac{M_{\text{L}}}{V_{\text{L}}} \quad \text{[Equação 3.10.]}$$

Onde: M_{L} é a massa total do leito de partículas dentro da coluna e V_{L} é o volume total (interno) da coluna vazia. A partir do valor de ρ_{E} determinou-se a porosidade do leito, que representa a fração de espaços vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente que pode ser expressa pela equação 3.11:

$$Q = \frac{C_0^* V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad [\text{Equação 3.11.}]$$

Onde ρ_E é a densidade de empacotamento, ρ_{ap} é a densidade aparente, V_L é o volume total interno da coluna vazia, V_{ap} , é o volume total de partículas do leito (volume aparente).

Tempo para o estabelecimento da ZAP (t_x)

A porção compreendida entre C_x (ponto de exaustão) e C_b (ponto de ruptura) é conhecida como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar como zona de adsorção primária (ZAP). O tempo que a ZAP leva para se movimentar ao longo da coluna é dado pela Equação 3.12 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU E GUPTA, 2005):

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad [\text{Equação 3.12.}]$$

Onde, t_x é o tempo total para o estabelecimento da ZAP (min), F_m o fluxo volumétrico ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), V_x o volume de exaustão (mL).

Tempo necessário para movimentar a ZAP na coluna ($t\sigma$)

O tempo necessário para movimentar a ZAP ao longo da coluna é dado pela Equação 3.13 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU E GUPTA, 2005):

$$t\sigma = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad [\text{Equação 3.13.}]$$

Onde, $t\sigma$ é o tempo necessário para mover a ZAP na coluna (min.) V_b é o volume de ruptura (mL), F_m o fluxo volumétrico ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e V_x o volume de exaustão (mL).

Razão de profundidade do leito do adsorvente

A razão de profundidade (comprimento) do leito do adsorvente pelo tempo (U) é dado pela Equação 3.14 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU E GUPTA, 2005):

$$U = \frac{\sigma}{D} = \frac{t\sigma}{t_x - t_f} \quad \text{[Equação 3.14.]}$$

Onde, σ é o comprimento da ZAP (cm), D a profundidade do leito (cm), t_f o tempo para a formação da ZAP, desde o ponto de ruptura até o ponto de exaustão.

Tempo necessário para formação inicial da ZAP (t_f)

O tempo necessário para a formação da ZAP é dado pela Equação 3.15 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU E GUPTA, 2005):

$$t_f = (1-F)t\sigma \quad \text{[Equação 3.15.]}$$

Onde, F é a capacidade fracional do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura.

A capacidade fracional do adsorvente dada pela Equação 3.16 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU E GUPTA, 2005):

$$F = \frac{\int_0^{V_x} (C_0 - C)}{C_0(V_e - V_b)} \quad \text{[Equação 3.16.]}$$

Percentual de saturação da coluna

O percentual de saturação da coluna é obtido pela Equação 3.17 (GUPTA *et al.*, 1997; 2000; KUNDU E GUPTA, 2005):

$$\%S = [1 - (\frac{\sigma(F-1)}{D})] * 100 \quad \text{[Equação 3.17.]}$$

Capacidade de remoção da coluna

A capacidade máxima de remoção dos metais na coluna é dada pela Equação 3.18 (GASPAR, 2003):

$$Q = \frac{C_0 * V}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} (1 - \frac{C}{C_0}) dt \quad \text{[Equação 3.18.]}$$

Onde, Q é a capacidade máxima de adsorção na coluna (mg.g⁻¹); C₀ e C a concentração inicial da solução e a concentração do metal num determinado volume; m_s a massa de adsorvente em gramas (g); V o fluxo volumétrico em (L.min⁻¹) e t o tempo em minutos.

3. 7. POTENCIAL DE FITOEXTRAÇÃO DE PLANTAS AQUÁTICAS EM SISTEMA DE WETLAND UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

Esse estudo foi realizado com o propósito de avaliar o potencial de desempenho da macrófita aquática aguapé (*Eichhornia crassipes*) e do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) na remoção de metais pesados na água, simulando uma zona de lâmina de água superficial contaminada com metais pesados (Pb, Cd, Ni e Zn) existente em um projeto de sistema de wetland construída.

3.7.1. MONTAGEM DO EXPERIMENTO

Esse ensaio foi conduzido em casa-de-vegetação, entre o período de janeiro a março de 2009, nas dependências da sede da Embrapa Solos-RJ. Para a realização do experimento foi necessária a seleção de duas espécies vegetais que apresentassem potencial fitorremediador. A seleção de espécies vegetais é um fator importante no processo da fitorremediação. Para que a fitorremediação seja bem sucedida é necessário que as espécies selecionadas sejam capazes de se estabelecer nas condições do ambiente proposto, assim como, a concentração do poluente deve estar dentro dos limites tolerados pela planta de forma a não comprometer o tratamento da área. A partir de informações obtidas por meio de revisão bibliográfica e de especialistas locais, optou-se pela espécie de macrófita aquática [*Eichhornia crassipes*] e capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)]. Apesar do capim vetiver não ser originalmente uma espécie vegetal aquática, em várias áreas do mundo, o mesmo é utilizado com sucesso tanto para purificação de poluentes orgânicos e inorgânicos em lagoas, lagos, etc., além de ser muito utilizada (principalmente na Austrália) como principal espécie para tratamento de descontaminação de poluentes em sistema de wetland. Estudos diversos mostram que o capim vetiver vegeta normalmente por até 6 meses sob sistemas quase que totalmente anaeróbicos (wetland) e mesmo dentro de represas e diques (ICV4, 2006).

A macrófita aquática utilizada no experimento foi coletada em sistemas naturais não poluídos, da fazenda agrobiológica situada na sede da Embrapa Agrobiologia (CNPAB), no município fluminense de Seropédica. Com o propósito de se obter informações acerca dos parâmetros físico-químicos do corpo hídrico onde foi coletada a macrófita, foi mensurado quatro pontos distintos da área de coleta, com o auxílio de uma sonda multiparâmetros portátil automática da marca HORIBA, e os valores do potencial hidrogeniônico (pH), condutividade elétrica (C.E), oxigênio dissolvido (O.D), temperatura e salinidade da água, encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Parâmetros físico-químicos mensurados do corpo hídrico no qual foram coletadas as macrófitas utilizadas na experimentação.

Parâmetros	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4
pH	6,65	6,79	6,82	6,79
C.E. (ms/cm)	0,120	0,113	0,144	0,117
Turbidez	10	10	10	10
O.D (mg.L ⁻¹)	6,58	6,32	6,20	6,30
Temperatura (°C)	27,9	28,6	28,9	28,5
Salinidade (%)	0	0	0	0

As mudas de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash] foram obtidas por meio de sementeira em casa-de vegetação de mudas oriundas do Estado do Rio Grande do Norte, que é um dos maiores produtores mundiais de óleos essenciais de capim vetiver (vetiverol, timol, mentol, linalol e acetato de vetiverila) para as indústrias de perfumaria e cosmética de todo o mundo. Como o objetivo deste cluster potiguar é a extração dos óleos essenciais que se encontram mais concentrados nas raízes do vetiver, ao longo dos anos, geneticamente foram desenvolvidas plantas de vetiver com o máximo da relação de massa das raízes em relação a massa da parte aérea, que é muito desejável quando se trata da seleção de espécies para sistemas aquáticos.

O processo de produção das mudas na casa-de-vegetação da Embrapa Solos ocorreu da seguinte maneira: pequenos rizomas-mudas do capim vetiver de aproximadamente 20 cm de comprimento foram trazidas em caixas de papelão do Rio Grande do Norte e depois de 15 dias foram transferidas para sacos plásticos de plantio, com substrato apropriado, até alcançarem o desenvolvimento requerido para a experimentação, que durou em média 30 dias. Após este período os sacos plásticos foram eliminados, os substratos segregados do sistema radicular e as plantas lavadas em água corrente de maneira que se obtivessem mudas de raízes nuas.

Para o acondicionamento das espécies vegetais selecionadas, foram utilizados recipientes cilíndricos de polietileno contendo 5.250 mL de água destilada e 1.750ml de solução nutritiva, representativo de ¼ da composição final da solução de HOAGLAND, modificada por ARNON, 1950. Da mesma forma que no experimento anterior (vide capítulo 3 seção 3. 4.1), não foi utilizado na composição final da solução nutritiva o quelante EDTA, com o intuito da não interferência nos tratamentos propostos (formação

de complexos EDTA-metais). Foram coletadas, em triplicata, alíquotas da solução nutritiva para a avaliação do teor dos metais presentes (Tabela 3.7.2). A determinação analítica dos metais foi obtida através de Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido (ICP-OES) da marca Perkin Elmer, modelo optima 3000 pertencente ao LASP.

Tabela 3.8: Concentração dos metais na solução nutritiva utilizada na experimentação:

Solução	Ca	Mg	Al	Cu	Fe	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
Nutritiva	54,7	7,50	<L.D	<L.D	<L.D	0,012	0,013	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D	<L.D



Figura 3.10: Recipientes de polietileno com a macrófita.

As espécies foram mantidas nos recipientes cilíndricos de polietileno por um período de 24h, visando o seu estabelecimento no ambiente antes da contaminação do mesmo.

Decorrido o período de 24h, a água foi contaminada com os metais pesados de interesse seguindo os níveis propostos na tabela de Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea da CETESB (2001). Os níveis utilizados nessa experimentação representam os valores de 0, 10, 20 e 40 vezes acima do nível permitido de concentração de metais pesados de interesse nesta pesquisa em água subterrânea segundo a tabela da CETESB (2001). Os metais pesados sob investigação nesse estudo foram o Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (sistema monoelementar), assim como o MIX destes metais: $Cd^{2+} + Pb^{2+} + Ni^{2+} + Zn^{2+}$ em sistema multielementar.

As soluções contaminantes de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} utilizadas no ensaio foram preparadas em laboratório através de diluição de sais (padrão TITRISOL da MERK P.A.) de CdCl_2 ; NiCl_2 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. O contaminante Zn^{2+} foi preparado utilizando o sal $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (padrão P.A – VETEC). As soluções estoques preparadas foram acondicionadas em recipientes com capacidade de 1L.

De forma a se obter a concentração ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) requerida para cada contaminante nos diferentes níveis de contaminação proposto no estudo (Tabela 3.9), as soluções estoques foram adicionadas nos recipientes cilíndricos de polietileno contendo as espécies vegetais, por meio de pipeta automática da marca LABMATE (Figura 3.11). Após a adição das soluções contaminantes nos recipientes, utilizou-se bastão de vidro, separadamente, para o processo de homogeneização.

Posteriormente, foram coletados 20 mL de água de cada recipiente cilíndrico de polietileno com o auxílio de pipeta automática (sempre em três pontos em triângulo e na profundidade média do vaso) e, em seguida, filtrada em papel filtro de filtragem média e transferidas para tubos do tipo Falcon para aferição do pH, C.E e determinação do teor dos metais pesados de interesse. Esse mesmo procedimento foi realizado por um período de 8 dias em intervalos de 24h.



Figura 3.11: Contaminação dos recipientes de polietileno com os vegetais selecionados.

Tabela 3.9: Quantidade da solução estoque aplicada em cada tratamento:

Metal	Nível 1 0X	Nível 2 10 X	Nível 3 20 X	Dose 4 40 X	Fórmula do Sal
Pb (CETESB)	0,00	0,1	0,2	0,4	(mg.L ⁻¹)
Solução (ml)	0,00	0,700	1,4	2,8	Pb(NO ₃) ₂
Cd (CETESB)	0,00	0,05	0,1	0,2	(mg.L ⁻¹)
Solução (ml)	0,00	0,350	0,700	1,4	CdCl ₂
Ni (CETESB)	0,00	0,2	0,4	0,8	(mg.L ⁻¹)
Solução (ml)	0,00	1,4	2,8	5,6	NiCl ₂
Zn (CETESB)	0,00	50	100	200	(mg.L ⁻¹)
Solução (ml)	0,00	25	50	100	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O

Decorrido o período de 8 dias da experimentação, as plantas foram coletadas dos recipientes cilíndricos de polietileno, lavadas com água destilada, acondicionadas em sacos de papel e determinado o seu peso úmido. Após, foram encaminhadas para secagem em estufa de ar com circulação forçada à temperatura entre 65 e 70 °C até atingir o peso constante. Depois de secas, as plantas foram pesadas para a determinação da biomassa seca.

Em seguida, as plantas foram moídas em moinho da marca IKA, modelo A11, do Lasp da Embrapa Solos. Depois de moídas, foram acondicionadas em recipiente de polietileno e direcionadas para análises, com o objetivo de se obter o estado nutricional desta, assim como, determinar os teores de metais pesados fitoextraídos (digerção nitro-perclórica).

3.7.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

O experimento foi conduzido em dois momentos distintos, sendo no primeiro momento realizado o ensaio com a espécie de macrófita aquática [*Eichhornia crassipes*] e num segundo momento com o capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

O delineamento experimental foi inteiramente casualizado, com três repetições, em esquema fatorial 5 x 4 x 1 x 3, em parcelas subdivididas, sendo o fatorial composto de: 5 contaminantes; 4 níveis de contaminação; 1 espécie vegetal e 3 repetições, perfazendo um total de 60 unidades experimentais.

3.7.3. ANÁLISES REALIZADAS NA ÁGUA

Na amostra de água coletada foi verificada a condutividade eletrolítica, o potencial hidrogeniônico (pH) e determinados os teores dos metais pesados de interesse ambiental (Pb, Cd, Ni e Zn). A condutividade eletrolítica foi determinada em medidor de condutividade de bancada, marca Tecnopon *mCA* –150, o pH com medidor de bancada Tecnopon *mCA* – 210 e os metais no ICP-AES.

3.7.4. ANÁLISES REALIZADAS NO TECIDO VEGETAL

As análises realizadas no tecido vegetal são as mesmas descritas nos materiais e métodos da seção 3.4.4.

3.7.5. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS OBTIDOS

Os tratamentos matemáticos aplicados nesta seção foram idênticos aos inicialmente realizados na seção 3.2.2.

Dessa forma, os resultados aferidos das análises realizadas nas amostras de água e tecido vegetal foram organizados em planilhas eletrônicas e, em seguida, calculados os resíduos utilizando o software SAS e executados os testes de homogeneidade de variância, segundo os métodos de Cochran / Bartlett e normalidade pelo teste de Lilliefors, por meio do software SAEG 9.1. Em seqüência, foi realizada a análise de variância nos dados utilizando o software SISVAR versão 5.1 e aplicado o teste de comparação de médias (Turkey a 5% de probabilidade) e de regressão, com propósito de construir gráficos para se obter uma melhor visualização do comportamento dos metais pesados na água no decorrer dos 8 dias de experimentação, assim como, avaliar a eficiência capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)] e da macrófita aquática [*Eichhornia crassipes*] na fitoextração dos metais pesados.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA

4.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS

O presente capítulo tem por finalidade apresentar os resultados referentes às avaliações iniciais dos metais pesados de interesse dos hot spots do site estudado, que, na investigação inicial (realizada pela empresa de consultoria), mostravam valores e distribuições nos perfis de solos dúbeis e até certo ponto contraditórios. Visando estabelecer valores mais realistas para a área, foram realizadas coletas em 5 diferentes pontos georeferenciados (que eram indicados pelos relatórios pretéritos como sendo os maiores locais de contaminação por metais pesados) que foram submetidos e comparados a diferentes metodologias de análise de metais pesados no solo. A apresentação se dá inicialmente através da caracterização pedológica da área; da caracterização física, química e de fertilidade destes pontos georeferenciados, e dos resultados dos teores de metais pesados biodisponíveis e pseudo-totais estabelecidos e comparados pelos diferentes métodos, através dos testes de variância, correlação linear e média, e estabelecimento dos índices de disponibilidades para cada metal, seguido das análises e discussão dos resultados.

Baseado no mapeamento inicial (elaborado pela empresa de consultoria) das isolinhas de concentrações dos metais pesados de interesse na investigação ambiental do solo foram coletadas amostras compostas dos perfis (0 a 130 cm) representativos dos 5 maiores hot spots da área em questão, previamente georeferenciados, que foram submetidas a 6 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3), com três repetições, totalizando 90 parcelas a serem analisadas estatisticamente

em um delineamento experimental inteiramente casualizado. Essa investigação teve por objetivo avaliar diferentes métodos de análises de metais pesados em um solo contaminado por duas diferentes fontes de metais, com o intuito de escolher os métodos mais adequados a serem utilizados nos laboratórios de solos e de geotecnia ambiental para este sítio contaminado. A comparação se faz necessária, uma vez que, muitos trabalhos são publicados utilizando misturas ácidas diferentes na digestão das amostras dos solos e, portanto inconvenientes de serem comparados. No caso dos métodos serem similares, a opção por um deles se fará em função das técnicas disponíveis, interferências e limites de detecção desejados.

4.2. CARACTERIZAÇÃO PEDOLÓGICA

Na área investigada desta indústria fluminense processadora de atividades de galvanoplastia, o levantamento pedológico foi realizado baseado nos limites do site estabelecidos em um estudo de caso específico (2,5 ha) e tendo como base o acesso de informações de todas as avaliações (1° ao 4° níveis hierárquicos) das investigações das áreas contaminadas e da análise de risco da mesma. Como a princípio os resultados analíticos destas avaliações mostravam algumas incoerências na distribuição dos metais nos perfis de solos encontrados no referido site, tornou-se imperativo a classificação pedológica desta área para uma melhor compreensão do ambiente edáfico, e conseqüentemente o entendimento das dinâmicas destes metais no solo. No local em questão ocorreu no pretérito um aterramento (possivelmente de um ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO) de aproximadamente 130 cm de espessura no topo do horizonte A do solo original classificado como um GLEISSOLO TIOMÓRFICO Órtico solódico (EMBRAPA, 2006), que compreende a um solo hidromórfico que se encontra permanente ou periodicamente saturado por água, caracterizando uma forte gleização, em decorrência do ambiente redutor, virtualmente livre de oxigênio dissolvido, com ou sem segregação de ferro em sub-superfície. São solos formados principalmente a partir de sedimentos, estratificados ou não. O perfil morfológico deste solo encontra-se fotografado na figura 4.1 e descrito na tabela 4.1 e suas características físicas e químicas na tabela 4.2.



Figura 4.1. Perfil do Gleissolo tiomórfico órtico solódico mostrando o aterramento no topo do horizonte A de aproximadamente 130 cm de espessura.

Foto: TAVARES (2007)

Tabela 4.1: Classificação morfológica do perfil : Gleissolo tiomórfico órtico solódico.

Situação, declive e cobertura vegetal: área plana com 3% de declividade apresentando uma pastagem degradada.

Relevo local: plano

Relevo regional: plano/ ondulado

Erosão: não aparente

Drenagem: mal drenado

Uso atual: área sem uso

Descrito e coletado por: Nilson Rendeiro e Silvio Tavares em 24/08/2007

Obs: Aterro nos primeiros 130 cm acima deste solo e lençol freático a partir de 260 cm. O horizonte Cg3 fica permanentemente encharcado.

Horizonte	A	Cg1	Cg2	Cg3
Profundidade	0-10	10-50	50-130	130-170 ⁺
Cor				
Úmido	2,5YR2,5/1	8/10Y	7/10B	5/5 PB
Mosqueado				
Quantidade	Ausente	Pouco	Abundante	Ausente
Contraste	-	Distinto	Distinto	-
Cor	-	5YR 5/8	5YR 5/8	-
Textura	Argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa	Muito argilosa
Estrutura	-	Maciça	Maciça	Maciça
Consistência				
Úmido	Firme	Firme	Firme	Firme
Plasticidade	Plástica	Plástica	Muito plástica	Muito plástica
Pegajosidade	Pegajoso	Pegajoso	Muito pegajoso	Muito pegajoso
Poros				
Quantidade	Poucos	Poucos	Poucos	Poucos
Tamanho	Muito pequeno	Muito pequeno	Muito pequeno	Muito pequeno
Raízes				
Quantidade	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Transição				
Topografia	Plana	Plana	Plana	-
Nitidez	Clara	Gradual	Difusa	-

Tabela 4.2: Análises Físicas e Químicas do solo do site investigado classificado como: Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.

Atributos	Horizontes					
	Aterro I	Aterro II	A	Cg1	Cg2	Cg3
Análises Químicas						
pH em H ₂ O (1:2,5)	6,3	6,5	3,9	3,3	3,1	4,3
PH em KCl (1M)	6,2	6,4	3,9	3,2	3,2	4,3
P (mg. Kg ⁻¹)	95,0	7,0	8,0	2,0	3,0	16,0
K (cmolc. kg)	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,1
Ca ²⁺ (cmolc. Kg)	3,8	4,8	9,1	3,9	3,4	3,1
Mg ²⁺ (cmolc. kg)	0,5	0,8	2,9	4,0	3,8	2,9
Na ⁺ (cmolc. kg)	0,0	0,1	0,4	0,5	0,6	0,5
H ⁺ (cmolc. Kg)	0,5	0,5	9,7	5,4	4,4	1,7
Al ³⁺ (cmolc. Kg)	0,0	0,0	0,9	6,6	4,9	0,1
S (cmolc. Kg)	4,6	5,9	12,6	8,7	8,0	6,6
T (cmolc. Kg)	5,1	6,4	23,2	20,7	17,3	8,4
V (%)	90,1	92,1	54,3	42,0	46,2	78,5
C orgânico (g.kg ⁻¹)	13,2	4,2	30,1	5,7	3,2	3,3
N (g.kg ⁻¹)	0,7	0,4	3,3	0,8	0,5	0,3
C/N	19,0	10,0	9,0	7,0	6,0	11,0
SiO ₂ (g.kg ⁻¹)	75,0	182,0	194,0	171,0	108,0	141,0
Al ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	90,0	193,0	158,0	160,0	131,0	57,0
Fe ₂ O ₃ (g.kg ⁻¹)	52,0	76,0	41,0	91,0	67,0	18,0
TiO ₂ (g.kg ⁻¹)	6,7	8,3	8,6	10,0	8,6	5,8
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (Ki)	1,42	1,60	2,09	1,82	1,40	4,21
SiO ₂ /R ₂ O ₃ (Kr)	1,03	1,28	1,79	1,33	1,06	3,50
Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	2,72	3,99	6,05	2,76	3,07	4,97
Análises Físicas						
Calhaus (>20mm) (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cascalho (2 – 20mm) (%)	45,6	3,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Terra fina (< 2mm) (%)	53,5	97,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Areia Grossa (%)	54,3	23,6	0,4	0,2	0,4	4,0
Areia Fina (%)	14,5	15,6	6,9	11,5	26,3	66,7
Argila (%)	18,1	32,3	53,0	59,7	44,8	18,1
Silte (%)	13,1	28,5	39,7	28,6	28,5	11,2
Densidade aparente (g.cm ⁻³)	1,49	1,56	1,41	1,54	1,36	1,09
Densidade real (g.cm ⁻³)	2,65	2,68	2,40	2,65	2,61	2,61
Porosidade (%)	43,7	41,9	41,0	42,0	48,0	58,0
Grau de flocculação (%)	22,0	23,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Argila dispersa em água (%)	78,0	77,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Constantes Hídricas (g.100g⁻¹)						
Umidade (0,033 Mpa)	33,6	32,4	34,9	39,8	40,7	47,1
Umidade (1,5 Mpa)	23,9	23,5	29,1	32,6	23,2	34,5
Água disponível máxima	45,2	43,2	44,8	44,7	46,3	59,0

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS HOT SPOTS

As análises físicas e químicas para fins de fertilidade e manejo representativas dos cinco pontos de maior teor de contaminação por metais pesados identificados a partir das análises das isolinhas dos mapas gerados pela investigação no 4º nível categórico encontram-se respectivamente nas tabelas 4.3. e 4.4.

Nota-se que essa camada de solo aterrada sobre o Gleissolo, possivelmente, trata-se de um Argissolo vermelho amarelo, que ocorrem nas partes mais altas do relevo da região do entorno da área investigada.

Contrastando as características de ambos os solos (Gleissolo X Argissolo), observa-se que a maioria das características físicas, químicas e mineralógicas dos mesmos são bastante distintas, possibilitando a diferenciação clara do entendimento da dinâmica dos metais pesados nestes horizontes e permitindo adotar intervenções técnicas também distintas para este site no sentido de remediar estes solos.

O aterro apresenta frações de cascalho alto e na maioria da área foi observado *in loco* a presença de muito entulho, matacão e resto de camadas de asfalto, o que dificulta as operações de engenharia propostas para a área, bem como o preparo do solo para plantio e a abertura de valas para aterramento do sistema de drenagem desenhados como tecnologias em conjunto para a recuperação ambiental deste site.

Ainda observando as características físicas do aterro e, conseqüentemente, dos cinco pontos analisados em relação ao perfil do Gleissolo, nota-se que a classificação textural deste é FRANCO-ARENOSA (LEMOS & SANTOS, 1984), enquanto a classificação dos horizontes do Gleissolo é MUITO ARGILOSA. Esta diferenciação textural por si só indica muito impacto deste atributo do solo na mobilidade dos metais pesados. Via de regra, quanto mais alto o conteúdo de argila, mais alto é o aumento na troca catiônica (em qualquer valor de pH) e menor a mobilidade do metal no solo. Logo, pode-se inferir que a contaminação de metais pesados neste perfil tem comportamento de mobilidade alta nos primeiros centímetros de profundidade e os metais ao atingir o topo do solo original (Gleissoloso) se comportam em termos de mobilidade muito baixa.

Outro importante atributo do solo na mobilidade dos metais pesados é o pH. Neste atributo, também foi observado grande diferença entre o aterro e as análises compostas dos hot spots e o Glei. No aterro e hot spots, o pH está na faixa da neutralidade para alcalinidade, enquanto que no gleissolo por apresentar características de tiomorfismo, a faixa de pH encontra-se muito ácida. Dentre os atributos da solução do solo que afetam a

disponibilidade metais estão o pH, composição e força iônica da solução, espécies e concentração dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (HARTER & NAIDU, 2001). De todos os parâmetros da solução do solo, o pH é um dos mais importantes, haja vista que está positivamente correlacionado com a adsorção dos metais no solo (McBRIDE & BLASIAK, 1979; HARTER, 1983; BASTA & TABATABAI, 1992 e ROSS, 1994). Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (2001) do solo é um importante fator para a maioria dos metais pesados, uma vez que a disponibilidade dos mesmos é relativamente baixa em valores de pH ao redor de 6,5 a 7,0. Com exceção do Mo, Se e As, a mobilidade de elementos traços é reduzida com o aumento do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos. Em solos altamente intemperizados, o pH modifica a superfície dos colóides, regulando, juntamente com outros atributos, a magnitude da adsorção nesses solos (NAIDU *et al.*, 1994). No entanto, tal magnitude varia conforme o metal e o tipo de solo. MSAKY & CALVET (1990) estudaram a influência do pH no comportamento de Cu e Zn adsorvida foi praticamente constante em toda a faixa de pH estudada, em função do conteúdo de matéria orgânica. Segundo HAYES & TRAINA (1998), em solos com baixo pH leva a uma redução na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn (minerais predominantes na maioria dos solos tropicais) aumentando assim a disponibilidade e aumento na mobilidade dos metais pesados no solo. Enquanto em solos com alto pH a tendência é de diminuição na mobilidade dos metais devido a precipitação crescente de cátions como carbonatos e hidróxidos desses metais e aumento na adsorção de cátions por material humificado sólido, bem como o aumento na adsorção de cátions em óxidos de Fe, Al e Mn.

O complexo sortivo no aterro e nos hot spots apresenta também valores distintos do Gleissolo. Neles, a soma de bases é bem mais alto, e o valor de saturação por bases é bem mais elevado, não aparecendo em nenhuma análise a presença de Al^{3+} nem de H^+ (0% de saturação de Al^{3+}). Esse dado é importante, quando se observa a competição catiônica dos metais pelos sítios de adsorção do solo e entre elementos com maior valência.

Tabela 4.3. Propriedades físicas dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado utilizado neste estudo de caso:

PONTO	Composição granulométrica da terra fina (%)				Argila dispersa em água (g. kg ⁻¹)	Grau de Flocculação (g/100g%)	% Silte % Argila	Densidade (g/cm ³)		Porosidade (cm ³ /100cm ³)
	Areia grossa (2-0,20 mm)	Areia fina (0,20 -0,05 mm)	Silte (0,05-0,002 mm)	Argila (< 0,002 mm)				Solo	Partículas	
1	46,8	12,6	19,8	20,8	0	100	0,96	1,27	2,53	50
2	46,6	13,2	20,6	19,6	0	100	1,05	1,30	2,53	48
3	43,5	13,3	22,3	20,9	0	100	1,06	1,23	2,52	51
4	41,0	13,2	22,3	23,5	0	100	0,95	1,23	2,53	52
5	39,3	14,1	20,3	26,3	0	100	0,77	1,25	2,55	50

Tabela 4.4. Propriedades químicas para fins de fertilidade dos solos representativos dos hot-spots do site contaminado utilizado neste estudo de caso:

PONTO	pH (1:2,5)		Complexo Sortivo cmolc/kg								P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ¹)	C/N	CE (mS/cm)	
	H ₂ O	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor			Valor V (%)						
							S	Al	H+							T
1	7,4	7,3	9,1	2,3	0,46	0,27	12,1	0	0	12,1	100	124,0	20,2	1,3	15,3	1,27
2	7,5	7,4	9,3	2,6	0,60	0,28	12,7	0	0	12,7	100	149,0	20,8	1,4	14,2	0,50
3	7,4	7,4	9,3	4,5	0,52	0,26	14,8	0	0	14,8	100	162,0	21,7	1,5	14,4	0,56
4	7,5	7,4	10,2	3,8	0,14	0,26	14,4	0	0	14,4	100	127,0	20,0	1,3	15,3	0,58
5	7,3	7,2	8,3	2,3	0,60	0,21	11,4	0	0	11,4	100	95,0	16,8	1,0	16,8	0,57

4.4. RESULTADOS DOS TEORES DE METAIS PESADOS NO SOLO AVALIADOS POR DIFERENTES METODOLOGIAS DE EXTRAÇÃO QUÍMICA

Visando simplificar a discussão dos resultados e posteriormente as conclusões deste estudo, os métodos de extração de metais do solo foram segregados em três vertentes: metais biodisponíveis, concentração pseudo-total de metais nas amostras estudadas e o índice de disponibilidade dos metais analisados.

4.4.1. METAIS BIODISPONÍVEIS

A análise do solo e o histórico de uso da área constituem os principais critérios para o diagnóstico da disponibilidade de metais pesados, cuja avaliação tem sido difícil, apesar de várias tentativas citadas na bibliografia, devido, entre outros aspectos, às baixas concentrações destes nos solos considerados não contaminados ou pouco contaminados (próximos a valores de alerta ou alguns valores de intervenção). A disponibilidade de metais para as plantas pode ser avaliada por vários métodos medindo-se as concentrações do elemento na solução do solo e, depois, utilizando-as no cálculo da atividade iônica (fator intensidade), que é considerada a medida da disponibilidade imediata do elemento para as plantas (SPOSITO, 1984). Também, a disponibilidade do metal pode ser avaliada usando-se um extrator químico apropriado, no qual a quantidade extraída é correlacionada com a quantidade ou concentração do elemento nas plantas. O uso do extrator é o sistema mais empregado nas pesquisas. Entretanto, muitas vezes os resultados dessas pesquisas apresentam baixa ou a falta de relação entre a análise de um determinado metal no solo e o seu acúmulo ou concentração na parte aérea das plantas. Por este motivo, a extração seqüencial seletiva ou fracionamento de formas de metais pesados é uma técnica que tem sido utilizada para definir a proporção do metal associado a cada componente da fase sólida (Fração solúvel em água; trocável; sorvida; orgânica; oxídica; carbonatada e sulfetos e residual). Porém, essa técnica é extremamente trabalhosa, cara e morosa, o que não permite seu uso na rotina. Logo, a análise preliminar visando uma abordagem mais geral da disponibilidade de metais pesados em um solo, pode ser realizada utilizando extratores simples, rápidos e de baixo custo (McLAUGHLIN *et al.*, 2000).

A figura 4.2 apresenta as médias dos resultados analíticos para os extratores responsáveis pela determinação dos metais pesados biodisponíveis no solo.

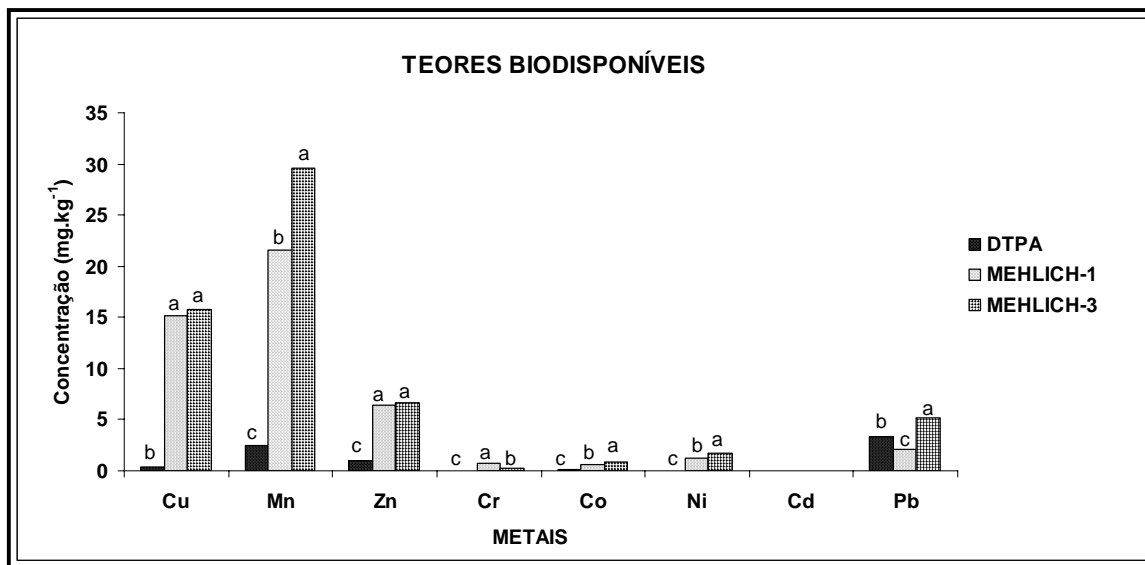


Figura 4.2. Teores de metais pesados biodisponíveis nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

Como comentado anteriormente, o melhor extrator para determinação da biodisponibilidade de metais pesados ou qualquer outro elemento químico inorgânico de interesse no solo para as plantas, é a própria planta, e isto varia de acordo com muitas variáveis: espécie vegetal, estágio de desenvolvimento da planta, época do ano, histórico do inventário vegetal da área, etc., o qual torna muito difícil, na prática, usar este critério avaliativo. Devido a essa dificuldade, se opta pela utilização de extratores químicos apropriados, no qual a quantidade extraída pelo extrator é correlacionada com a quantidade ou concentração na planta. Sob o enfoque agrônomo, esta correlação metodológica seria a mais indicada para a análise dos metais pesados ou elementos tóxicos para as plantas. Do ponto de vista da Engenharia Ambiental e áreas congêneres, bem como das agências ambientais de regulação e fiscalização de áreas contaminadas com metais pesados em praticamente todo o mundo, possuem a grande tendência de optarem pelas metodologias que apresentem maiores concentrações de metais pesados nos solos, assumindo, portanto uma postura bastante conservadora em relação às concentrações dos metais determinados nos solos. Logo, de acordo com as análises observadas, a metodologia Mehlich-3 apresentou-se como a mais apropriada para a determinação da fração trocável (biodisponível) do solo (principalmente para as plantas), por detectar maiores teores em praticamente todos os metais de interesse. Em segundo lugar o Mehlich-1, apresentou bons resultados para Cu, Cr e Cd. O DTPA mostrou-se de certo modo apropriado para a determinação do Cd e do Pb.

Em relação aos resultados da disponibilidade de Cu e Zn, por se tratarem de metais essenciais às plantas, e conseqüentemente indispensáveis, suas determinações agronômicas para fins de manejo, fertilidade e nutrição vegetal, esforços consideráveis têm sido feitos para determinar a disponibilidade destes elementos para as plantas em solos com teores baixos e médios em diferentes tipos de solos (ABREU *et al.*, 1997). Por este motivo, os dois extratores ácidos (M-1 e M-3) usados neste trabalho, apresentam resultados extremamente satisfatórios por já serem extratores consagrados nos laboratórios de rotina para determinação destes metais, tanto em solos ácidos como em solos calcários deficientes nestes elementos. As correlações altamente significativas ($p < 0,01$) entre os teores de Cu e Zn obtidos por estes dois extratores (Tabela 4.5) indicam a eficiência semelhante desses métodos químicos em avaliar a disponibilidade dos mesmos em solos com baixos teores destes elementos. Apesar do DTPA apresentar coeficientes significativos, seus valores de coeficientes de correlação foram bem inferiores se comparados aos demais extratores, bem como suas médias muito menores. NOGUEIROL & ALLEONI (2008) compararam a extração entre Mehlich-3 e DTPA de Cu, Pb, Ni e Zn biodisponíveis em uma área contaminada por metais oriundos dos resíduos de uma indústria automobilística dispostos no local e concluíram que os teores biodisponíveis extraídos por Mehlich-3 foram oito vezes maiores que os extraídos por DTPA. Neste trabalho, também foram encontrados para esses elementos maiores valores em favor do M-3 em relação ao DTPA. Em média foram encontradas 37,7 vezes mais de Cu; 1,5 vezes mais de Pb e 6,4 vezes mais de Zn. A determinação de Ni pelo DTPA ficou abaixo do limite de detecção do ICP-AES utilizado.

Os resultados encontrados na literatura, com relação à eficiência dos extratores para a determinação do Cu para as plantas, são controversos. HAG & MILLER (1972) também relataram que o DTPA não foi eficiente para a avaliação da disponibilidade de Cu para plantas de milho e beterraba, respectivamente. Entretanto, SANDERS *et al.* (1986) e BERTON *et al.* (1997) encontraram coeficientes de correlação significativos entre o Cu na planta e o extraído no solo por DTPA, após aplicação de bio sólido. MULCHI *et al.* (1991) também verificaram, após a aplicação de bio sólido no solo, que o Cu extraído pelas soluções DTPA, M-1 e M-3 foi correlacionado com a concentração de Cu na parte aérea do milho. MANTOVANI, *et al.* (2004), usando esses mesmos extratores para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano em diferentes doses de aplicação e com diferentes doses de corretivos de acidez de solo (calagem), concluíram que os extratores DTPA e M-3 detectaram aumento nos teores de Ni, Pb, Cu e Zn tanto em solo arenoso como em solo argiloso adubado com esse resíduo urbano e que o DTPA é mais eficiente que os extratores M-1 e M-3 na avaliação das alterações nos teores disponíveis dos metais pesados provocados pelas mudanças no pH do solo argiloso. Além do mais, observaram que o Mn é o

único elemento cuja disponibilidade é avaliada eficientemente tanto no solo argiloso como no arenoso, somente pelo DTPA. CUNHA, *et al.*, (2008) obtiveram correlações altamente significativas entre esses extratores e os teores de Cd e Zn absorvidos em milho cultivado em solo contaminado.

Com relação à disponibilidade do Mn, a literatura sugere que as soluções salinas, tamponadas ou não, têm sido bastante eficientes em avaliar esse elemento no solo e a sua disponibilidade às plantas. Segundo ABREU, *et al.* (2002), a eficiência dessas soluções deve-se ao fato de que grande parte do Mn absorvido pelas plantas encontra-se na forma trocável. De maneira geral, o comportamento das soluções ácidas e quelantes é bastante parecido (os valores de correlação são muito próximos) o que impede uma definição exclusiva sobre o melhor extrator. Neste trabalho o DTPA não apresentou correlação com os outros extratores ácidos e os valores de suas médias determinadas no solo foram extremamente baixas em relação aos outros dois extratores, o que sugere que nestas condições de solo ele não é eficiente para uso no sentido de estabelecer um teor de biodisponibilidade deste elemento.

Poucos são os trabalhos citados na literatura sobre extratores para determinação de teores biodisponíveis de Cr e Co. Neste trabalho, não foi observada correlação entre os extratores ácidos e o DTPA. Além do mais, as concentrações determinadas por todos os extratores foram extremamente baixas, mesmo nos extratores usados para as determinações pseudo-totais desses elementos.

De uma maneira geral, os extratores DTPA, M-1 e M-3 quando usados na avaliação da disponibilidade de Ni, Cd e Pb em diversos solos para diferentes plantas, apresentam diferentes graus de eficiência, impossibilitando a recomendação de um determinado método para diferentes situações (ABREU, *et al.*, 1995). Percebe-se na literatura mais atual que, em anos mais recentes, o emprego de diversas soluções salinas para avaliar o Cd disponível tornou-se mais freqüente, com resultados bastante animadores. Pode-se dizer que o sucesso das soluções salinas em avaliar a disponibilidade do Cd às plantas está relacionado com a forma de Cd extraída por essas soluções, já que segundo PANDEYA *et al.* (1998), as formas solúveis em água mais a forma trocável são as mais importantes na suplementação de Cd do solo para as plantas. Já para o Ni, as extrações em soluções ácidas, quelantes e salinas também conduziram a um quadro de heterogeneidade apresentados nos resultados de pesquisa. O mesmo acontece com relação ao Pb. Os resultados obtidos com o uso de extratores para avaliar a disponibilidade de Pb para as plantas são bastante desanimadores. Independente da categoria do extrator, os coeficientes de correlação entre o teor ou a concentração de Pb nas plantas e o Pb extraído do solo, de maneira geral, não são significativos.

Neste trabalho, o DTPA não conseguiu determinar nenhum valor para o Ni, e não teve correlação significativa para este elemento com os outros dois extratores. O mesmo aconteceu com o Cd. Já para o Pb, o DTPA foi o segundo melhor extrator para este elemento e teve muito boa correlação com o M-1 e M-3, discordando dos resultados obtidos por SHUMAN (1988), onde esse autor verificou maior capacidade de extração de Pb pelos extratores ácidos, fato não observado por Li & SHUMAN (1997) ao empregarem extratores DTPA e M-1 na determinação de teores de Pb em oito solos americanos, nos quais verificou maior capacidade de extração para o DTPA. Segundo McBRIDE *et al.* (1997), no procedimento M-1, o íon (H^+) é um importante componente, o qual pode deslocar o metal dos sítios de adsorção do solo, entretanto, pode não ser forte o suficiente para deslocar o Pb devido à possibilidade do metal formar complexos com os componentes do solo. CAMPOS *et al.* (2007), trabalhando na avaliação da fitodisponibilidade de Pb e Ni em solo tratado com lodo de esgoto por oito anos consecutivos, encontraram na comparação dos teores desses elementos através dos extratores M-1 e DTPA, valores médios diferentemente significativos de 81% superior para o Pb e 21% superior para o Ni em favor do DTPA.

Quanto à capacidade de extração dos métodos visando à determinação dos teores biodisponíveis neste trabalho, observa-se que aquele que empregou a solução de Mehlich-3 extraiu quantidades bem maiores do que o Mehlich-1, que por sua vez, extraiu quantidades também maiores do que o DTPA (Figura 4.2) corroborando com o trabalho e ABREU, *et al.*, (1995) que trabalharam com os mesmos extratores químicos aqui usados em 31 amostras de solos paulistas na determinação de Pb, Cd, Cr e Ni. Esses resultados são, até certo ponto, esperados, pois a solução de Mehlich-3 é composta por ácidos, tais como o acético, o nítrico e o fluorídrico e pelo complexante (EDTA). Os ácidos dissolvem parcialmente as estruturas que contêm os metais e o EDTA extrai, preferencialmente, os metais complexados à matéria orgânica. Em resumo, o uso de agentes complexantes como o DTPA decorre de sua habilidade de deslocar metais ligados a radicais orgânicos e carbonatos, extraindo com facilidade as formas lábeis dos metais, sem dissolver as não lábeis (ABREU, *et al.*, 1997). O M-3 associa o princípio de quelatação (EDTA) com a acidez, o que aumenta a eficiência de extração. Entretanto, os extratores geralmente utilizados em análise de solo para fins de fertilidade e nutrição vegetal não parecem adaptados para quantificar teores de metais em solos poluídos (BRUN *et al.*, 1998). Apesar da maior capacidade de extração apresentada pela solução M-3, os coeficientes de correlação linear entre esse método e o de Mehlich-1 foram altamente significativos ($p < 0,01$), apresentando altos valores de correlação, com exceção apenas para o elemento Co, que não foi significativo (Tabela 4.5). Logo, os resultados mostram, de certo modo, que essas soluções podem fornecer indicações semelhantes. Os coeficientes de correlação entre esses dois métodos (M-1 e M-3) e o DTPA

foram mais baixos e, às vezes, não significativos, como ocorreu para os elementos Mn, Cr, Co, Ni e Cd (Tabela 4.5). Apenas para os elementos Cu e Pb o extrator DTPA teve altos valores de correlação, bem como, significância muito alta. Como esses metais tem comportamento semelhantes na mobilidade relativa em solos em ecossistemas tropicais, pois esses cátions são adsorvidos fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas, o extrator DTPA tem mais propriedade complexando as frações solúveis que se formam destes elementos em solo com pH alto (Tabela 4.4).

4.4.2. CONCENTRAÇÃO PSEUDO-TOTAL DE METAIS

A figura 4.3 apresenta as médias dos resultados analíticos para os extratores responsáveis pela determinação dos metais pesados pseudo-totais existentes no solo. De maneira geral, os teores pseudo-totais para os metais pesados analisados nos 5 maiores hot-spots do solo do site contaminado, independente dos extratores utilizados, estão em níveis de concentração considerados pela lista da CETESB como baixos. A maioria dos elementos está na faixa dos valores de referência de qualidade do solo (Cu, Zn, Cr, Co e Pb). O Ni está na faixa de valor de prevenção e o Cd no valor de intervenção agrícola. Esses resultados (representativos unicamente para estas amostras) indicam que a classificação da área como não contaminada para uso industrial.

De acordo com as análises (independente da metodologia de extração), o ponto de referência do hot-spot N.1 é o local que apresentou maiores teores de metais pesados e o ponto N.5 o que apresentou os menores teores. Esses resultados mantêm um padrão coerente em relação aos mapas das isolinhas de contaminação por metais pesados no site em questão inicialmente gerados pela empresa de consultoria contratada.

Quanto à capacidade de extração dos métodos, observa-se que a Água Régia foi o melhor método para a determinação da maioria dos metais (Figura 4.3). Apesar da maior capacidade de extração apresentada pela Água Régia, os coeficientes de correlação linear entre esse método e os da EPA (3051 e 3051 Modificado) foram altamente significativos para a maioria dos metais estudados (Tabela 4.5), com exceção apenas para o Zn e o Cr que não apresentaram nenhuma significância entre os três métodos. Esses resultados mostram que esses métodos podem fornecer indicações semelhantes. De um modo geral os valores de correlações foram maiores entre a Água Régia e o EPA 3051.

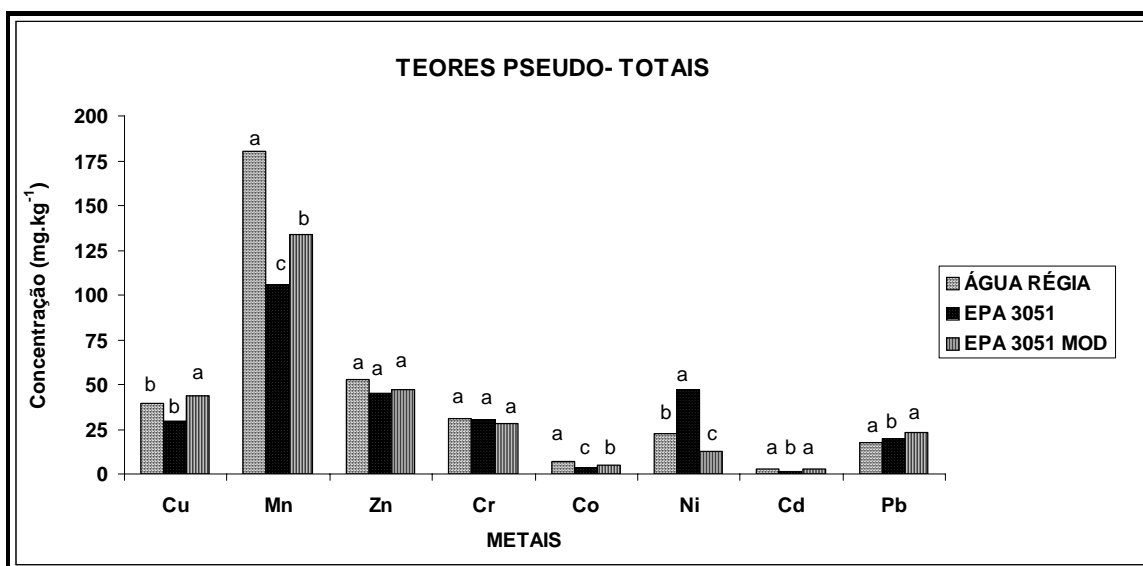


Figura 4.3. Teores de metais pesados pseudo-totais nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

Antes da escolha da metodologia mais adequada para as análises da concentração pseudo-total de metais pesados no solo, foram utilizadas três técnicas de preparação com o uso do forno de microondas, por ser a melhor tecnologia disponível, moderna, rápida, oferecer pouca manipulação da amostra (minimizando a fonte de erros analíticos), com resultados confiáveis, consagrada, aceita e internacionalmente oficializada pelo SW-846-USEPA-METHODS.

Embora a água régia não seja considerada como um método capaz de fornecer o teor total de metais pesados admite-se que esse método forneça uma estimativa razoável da quantidade máxima que poderá estar disponível para as plantas ou ser lixiviada para a água subterrânea (DIAZ-BARRIENTOS *et al*, 1991). De maneira geral é aceito que as extrações com água régia recuperam entre 70 a 90% do conteúdo total de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb (URE, 1995). FADIGAS (2002) estimou as concentrações naturais (pseudo-totais) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em 83 perfis de solos obtidos na soloteca da Embrapa Solos de diversas regiões brasileiras com ênfase para as unidades pedológicas de maior ocorrência no território nacional como os Latossolos e Argissolos e concluiu que a extração por água régia é adequada para estimar os valores de referência para essas classes de solos brasileiros.

QUINÁGLIA (2001) comparou as metodologias EPA-3051 e EPA-3051 Modificado para determinação dos teores pseudo-totais dos metais As, Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn em quatro cenários de ocupação e uso de solos na região de Paulínia (SP)

e demonstrou não haver diferenças estatísticas significativas entre os dois métodos na eficiência de solubilização desses metais nos solos estudados. CAIRES *et al.*, (2008) avaliaram o melhor método para determinar os teores naturais (valores de referência) para os metais As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, dos Nitossolos do Estado de Minas Gerais e também não encontraram diferenças significativas entre os métodos EPA 3051 e EPA 3051 modificado para os elementos supracitados, salvo para o Cd, onde o método EPA 3051 recuperou mais do que o método EPA 3051 Modificado.

De modo geral, concluiu-se que a metodologia que mais recuperou os metais pesados visando a determinação dos teores pseudo-totais de metais pesados de interesse ambiental neste estudo de caso, é o método da Água Régia, pois foi a metodologia que determinou maiores teores da maioria dos metais estudados (Mn, Zn, Cd, Cr e Co), seguida pela EPA 3051-Modificado (Cd, Cu e Pb), e pela EPA 3051 (Ni). (Figura 4.3). Entretanto, o método mais recomendado para o protocolo analítico é o método USEPA-3051, por se mostrar mais adequado, reconhecido internacionalmente e adotado oficialmente pela EPA (*Environmental Protection Agency*) para determinação de metais em solos e pelas agências ambientais no Brasil.

Tabela 4.5 Coeficientes de Correlação Linear Simples para os teores de cada metal pesado entre métodos biodisponíveis DTPA, Mehlich-1 (M-1), Mehlich-3 (M-3)e pseudo-totais Água Régia (AR), EPA 3051 e EPA 3051 Modificado.

Teores Biodisponíveis																
	Cu		Mn		Zn		Cr		Co		Ni		Cd		Pb	
Método de extração	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA
M-1	0,9**	0,8**	0,7**	n.s.	0,9**	0,6**	0,8**	n.s.	n.s.	0,5**	0,4*	n.s.	0,6**	n.s.	0,9**	0,8**
M-3	1,0	0,8**	1,0	n.s.	1,0	0,6**	1,0	n.s.	1,0	n.s.	1,0	n.s.	1,0	n.s.	1,0	0,8**
Teores Pseudo-Totais																
	Cu		Mn		Zn		Cr		Co		Ni		Cd		Pb	
Método de extração	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR
EPA 3051	1,0	0,9**	1,0	0,9**	1,0	n.s.	1,0	n.s.	1,0	0,7**	1,0	-0,7**	1,0	0,6**	1,0	0,6**
EPA 3051	0,9**	0,9**	0,9**	0,8**	n.s.	0,8**	ns	0,7**	0,5**	0,5**	-0,7**	0,4*	0,8**	0,7**	0,8**	0,7**

** Significativo ao nível de 1%; * Significativo ao nível de 5%; n.s. Não significativo.

4.4.3. ÍNDICE DE DISPONIBILIDADE DE METAIS

O índice de disponibilidade de metais (Tabela 4.6) foi calculado utilizando os maiores valores encontrados tanto para os extratores biodisponíveis, como para os extratores pseudo-totais. O mesmo é definido como a participação dos teores disponíveis em relação aos teores pseudo-totais de cada elemento metálico estudado.

Apesar dos valores pseudo-totais encontrados neste trabalho para praticamente todos os metais serem considerados baixos ou muito baixos em relação à lista orientadora da CETESB (2001), foi observado que os elementos Cu e Pb tiveram os índices de disponibilidade mais alto em relação aos outros metais, apresentando 35,91% e 22,34% respectivamente de formas disponíveis no solo. Como ambos os elementos tem comportamento semelhante no solo, pode-se inferir que esse alto teor de disponibilidade apresentado por estes metais deve-se provavelmente a formação de complexos solúveis em solo com pH alto como é o caso do solo estudado (tabela 4.4).

Com relação à disponibilidade relativa dos demais cátions, vale destacar que o teor de Cd total determinado pela água régia apresentou valores médios próximos ao valor de intervenção agrícola da lista orientadora da CETESB, mas apenas 1,86% deste teor pseudo-total estão na forma disponível no solo. Relação parecida foi observada com o Ni, onde os teores pseudo-totais médios apresentavam valores (determinados pelo EPA-3051), entre os valores de alerta e intervenção agrícola, mas apenas 3,75% destes teores estavam disponíveis no solo. O estabelecimento deste índice é importante, pois no caso destes cátions (Cd e Ni), os mesmos são considerados metais pesados fracamente adsorvidos nos colóides do solo e conseqüentemente apresentarem maiores mobilidades e biodisponibilidade e, portanto, maior potencial para lixiviação no perfil do solo e contaminação das águas subterrâneas.

Tabela 4.6: Índice de Disponibilidade dos metais pesados de interesse determinados entre as maiores concentrações encontradas (independente dos extratores) nas frações biodisponíveis e pseudo-totais ((Biodisponível / Pseudo-total) X 100):

Metais	Índice de Disponibilidade (%)
Cu	35,91
Mn	16,43
Zn	12,61
Cr	2,31
Co	12,18
Ni	3,75
Cd	1,86
Pb	22,34

4.4.4. RESUMO CONCLUSIVO

Na comparação entre os métodos de preparação de amostras de solos para a determinação dos teores totais e biodisponíveis, este trabalho indica que para a maioria das análises de metais pesados de interesse ambiental (neste estudo de caso), pode-se dá preferência ao método EPA-3051 para os valores pseudo-totais (apesar do método da água régia tenha apresentado médias de recuperação de metais maiores), e o Mehlich-3 (valores de biodisponibilidade), por apresentarem resultados maiores e mais recuperados destes contaminantes, e conseqüentemente mais conservador (atitude esta sempre utilizada nas agências ambientais reguladoras). É importante ressaltar que o método EPA-3051 é um método oficial, reconhecido, amplamente utilizado nos Estados Unidos e por muitos órgãos ambientais do mundo, inclusive no Brasil, em vários estados, em compilação à lista de valores orientadores da CETESB (2001), bem como; o fato de inexistirem ainda estudos conclusivos sobre concentrações de metais pesados na maioria dos solos brasileiros, bastante intemperizados, que via de regra, apresentam uma dinâmica totalmente diferenciada em relação aos solos de regiões temperadas de onde originam a maioria dos valores das listas orientadoras de contaminação de metais pesados nos solos.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

LIXIVIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM COLUNAS DE SOLO INDUZIDA POR AGENTE QUELANTE

5.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS

O presente capítulo tem por finalidade apresentar os resultados referentes ao ensaio de colunas de solo onde foram testadas três doses (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹ de solo) do agente quelante EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético), com o objetivo de aumentar a biodisponibilidade dos metais pesados presentes nestes solos, através da formação de complexos deste ácido com os metais de interesse, visando à melhoria do uso da tecnologia de fitoextração destes metais.

As análises físicas, químicas e pedológicas deste solo que são as mesmas apresentadas no capítulo anterior (Capítulo 4 – Tabelas 4.3 e 4.4 na seção 4.3). Inicialmente, são apresentados os resultados de condutividade elétrica e dos metais pesados de interesse ambiental (deste estudo) nas soluções percoladas ao longo do perfil das colunas e do tempo. Também são apresentados e discutidos os resultados das análises químicas do solo após o desmonte das colunas segmentadas. Em seguida, dando continuidade ao capítulo anterior, onde foram realizadas as determinações dos teores biodisponíveis e pseudo-totais dos metais pesados de interesse, no qual foram submetidas a 6 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051-Modificado, DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3), esse mesmo solo, novamente foi investigado por essas mesmas metodologias visando observar o efeito do uso do quelante EDTA para aumentar a concentração desses metais pesados na solução do solo e, conseqüentemente, a sua

absorção pelas plantas. Essa investigação teve por objetivo avaliar a movimentação vertical dos metais pesados de interesse (Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb), devido à aplicação de diferentes doses de EDTA nestes solos pertencentes aos hot-spots do site contaminado da indústria fluminense de galvanoplastia, objeto deste estudo.

5.2. ANÁLISE QUÍMICA DOS PERCOLADOS

A tabela 5.1 apresenta os volumes lixiviados (percolados) em cada coluna de solo ao longo dos cinco eventos de adição de 250 mL/coluna e conseqüentemente das cinco coletas. Observa-se que durante os 4 primeiros eventos, a percolação foi um pouco superior a metade dos volumes adicionados nas colunas, com uma única exceção do último evento, ocasionado pelo maior intervalo de coleta (1 mês) em relação aos intervalos quinzenais das outras coletas. Essa provocação experimental foi calculada exatamente de acordo com as características físico-químicas do solo, de modo a simular um movimento descendente do fluxo hidráulico do solo, visando atingir profundidades bem abaixo das profundidades estabelecidas nas colunas (30 cm). Com esse volume de água, foram simuladas 5 eventos de chuvas de 24 mm totalizando 120 mm de precipitação pluviométrica.

Tabela 5.1: Volume lixiviado a cada coleta nas colunas de solo.

		PERCOLADO				
DOSE (g.kg ⁻¹)	REPETIÇÃO	COLETA (ml)				
		1 01/03/08	2 16/03/08	3 31/03/08	4 15/04/08	5 15/05/08
0,0	1	154	122	114	130	76
0,0	2	200	130	120	140	84
0,0	3	118	134	126	138	98
	Média	157	129	120	136	86
0,5	1	218	150	146	146	84
0,5	2	112	68	164	104	74
0,5	3	182	140	136	140	80
	Média	170	119	149	130	79
1,0	1	82	100	115	122	68
1,0	2	222	132	124	138	64
1,0	3	84	52	80	96	62
	Média	129	95	106	119	65

Entre os metais analisados, o Cr foi o único que não teve suas concentrações estabelecidas, pois seus valores lixiviados para todas as doses ficaram abaixo do limite

de detecção do ICP-Plasma utilizado para a determinação que é de $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$. Na avaliação inicial (antes da aplicação dos tratamentos nas colunas de solos) esse elemento apresentou valores, tanto para os teores biodisponíveis como para os pseudo-totais, baixos (abaixo dos valores de referência da lista da CETESB). GOMES *et al.*, (2001), estudando solos com características semelhantes ao usado nas colunas deste trabalho e com base no coeficiente de distribuição (K_d) que representa a afinidade para sorção de metais na fase sólida, definiram duas seqüências de adsorção mais comuns dentre os metais estudados: $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ e $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Zn}$. FONTES & GOMES (2003) avaliaram a adsorção competitiva de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb nos solos mais representativos do Brasil (Latosolos, Argissolos e Nitossolos) após a remoção da matéria orgânica e observaram que os metais com maior efeito competitivo foram: Cr, Cu e Pb. A seqüência de seletividade mais comum foi: $\text{Cr} = \text{Pb} >> \text{Cu} >>> \text{Ni} > \text{Cd} = \text{Zn}$. Sem a remoção da matéria orgânica, o níquel foi sempre o metal menos retido pelos solos. Como o solo das colunas provavelmente trata-se de um aterro proveniente de um Argissolo Vermelho Amarelo, o pouco Cr que estava presente na matriz do solo devido à contaminação antropogênica desta indústria, deve ter ficado adsorvido na parte sólida do solo.

A adição de EDTA no solo promoveu uma maior lixiviação de Cu, Zn, Cd e Pb no tratamento com maior dose desse agente quelante ($1,0 \text{ g.kg}^{-1}$). Para o Cu, Zn e Pb as equações de regressões apresentaram efeitos lineares o que indica ainda um potencial de lixiviação crescente no tempo (até certo ponto) desses metais ao longo da coluna de solo. Para o elemento Cd o modelo de regressão foi quadrático, atingindo o metal a um ponto de máxima, aproximadamente, entre a quarta e quinta coleta. Já para os elementos Mn, Co e Ni a aplicação do quelante EDTA na dose $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ foi melhor do que o uso da maior dose do quelante. O Mn e Co obtiveram ajustes quadráticos, enquanto o Ni teve um ajuste linear (Figuras 5.1 a 5.7). O ponto de máxima para o Mn foi na terceira coleta, enquanto que para o Co foi na quarta coleta.

De modo geral, o quelante EDTA aplicado nas colunas de solos provenientes dos hot-spots aumentaram muito significativamente ($p < 0,01$) todos os metais pesados de interesse neste estudo, com exceção apenas do Mn que teve significância de 5% ($p < 0,05$), já que o efeito de dose mostrou significância em todos os metais (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Análise de variância dos metais pesados de interesse ambiental e condutividade elétrica nos percolados em 3 doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹) e 5 coletas ao longo da experimentação.

Metais no Percolado										
FV	GL	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb	CE
(mg.L ⁻¹)										
(mS/cm)										
Dose	2	**	*	**	-	**	**	**	**	*
Coleta	4	n.s	n.s	**	-	n.s	**	**	**	**
Dose*Coleta	8	n.s	n.s	**	-	n.s	**	**	**	**
C.V. (%)		123,55	188,16	57,13	-	106,88	61,49	50,18	50,55	9,34

Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

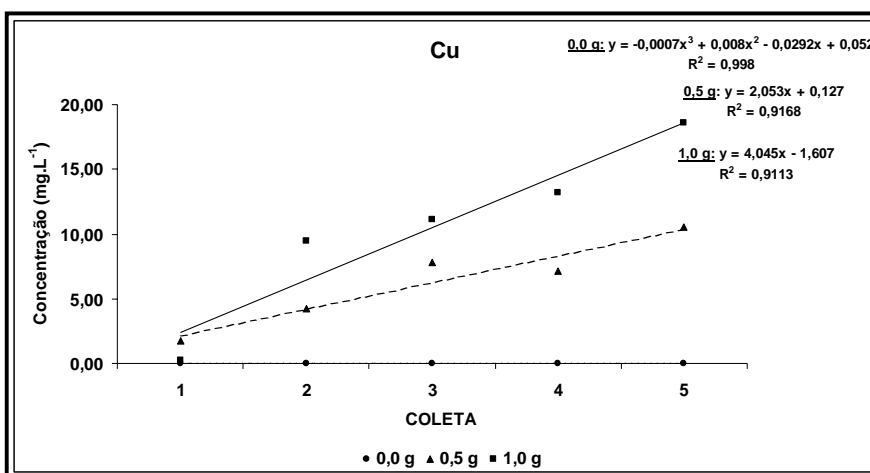


Figura 5.1: Concentração do Cu presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

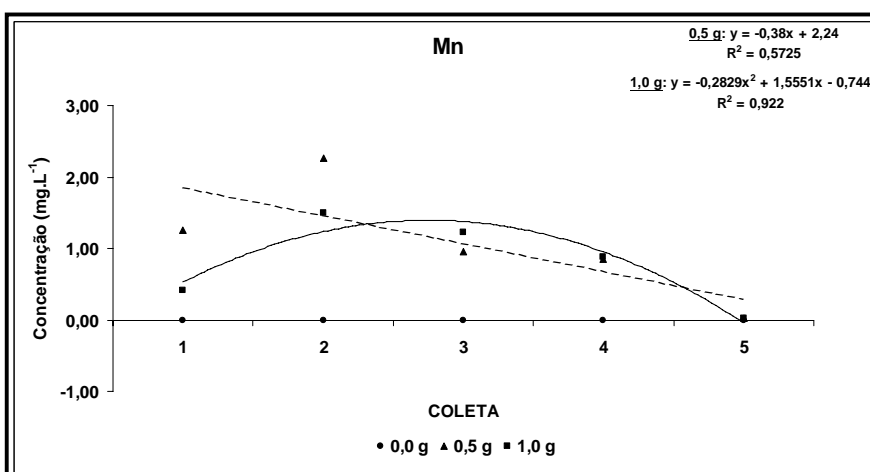


Figura 5.2: Concentração do Mn presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

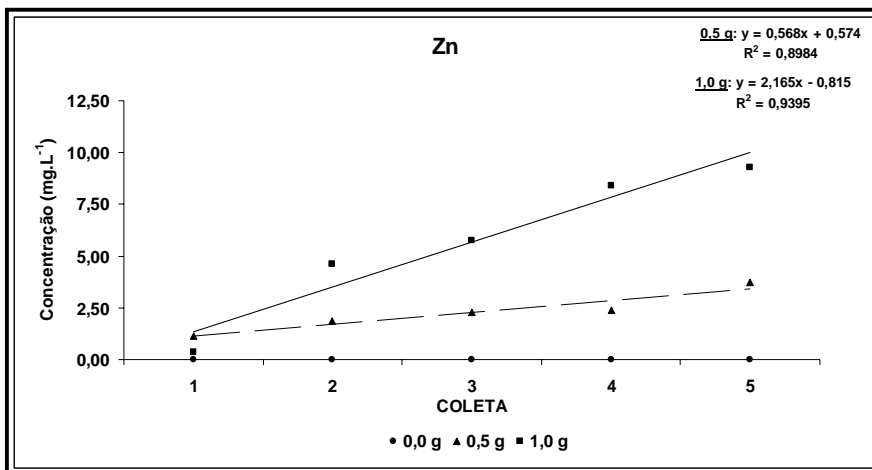


Figura 5.3: Concentração do Zn presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

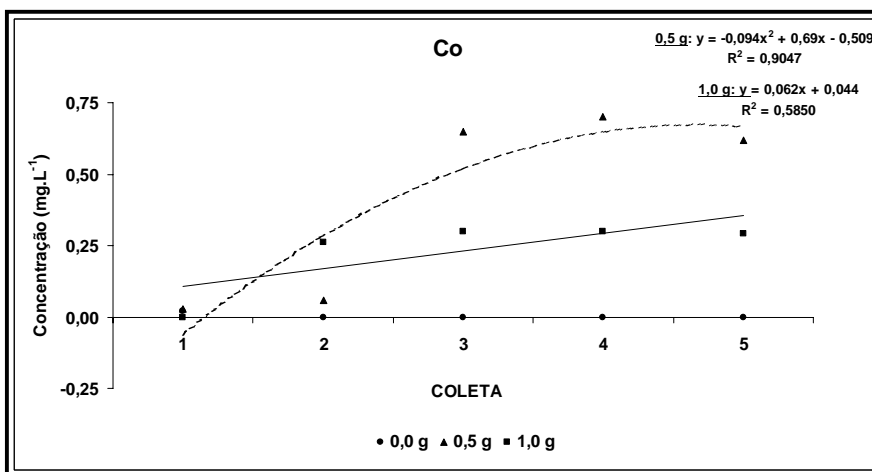


Figura 5.4: Concentração do Co presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

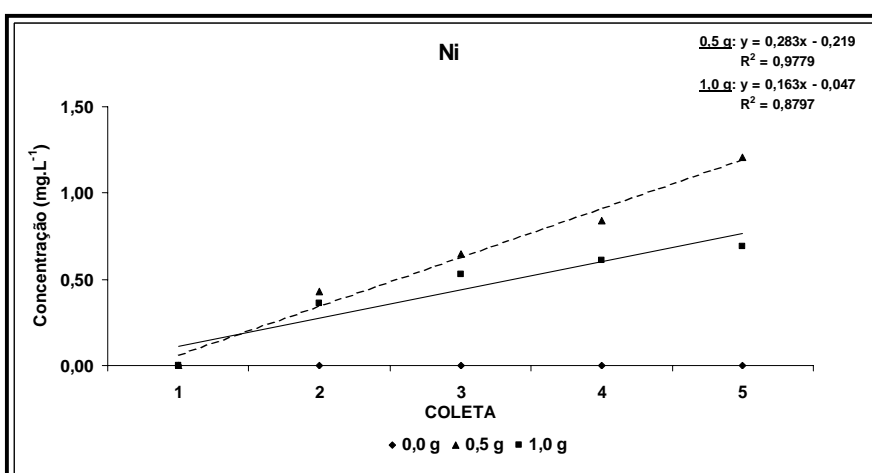


Figura 5.5: Concentração do Ni presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

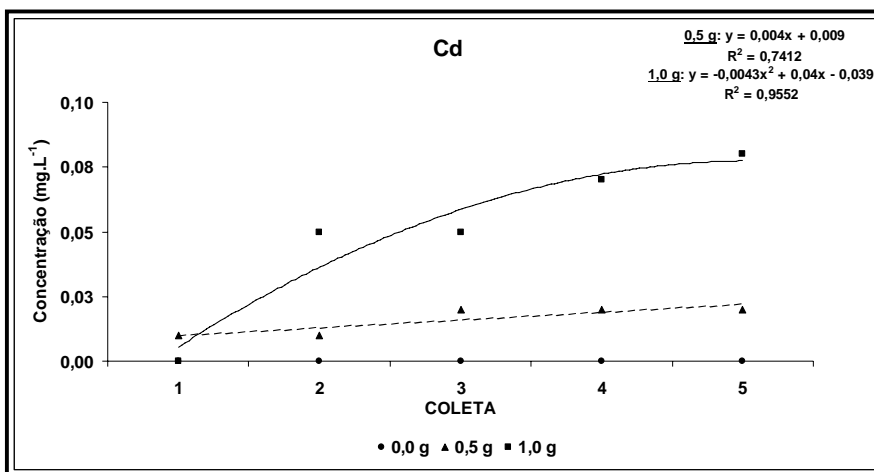


Figura 5.6: Concentração do Cd presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

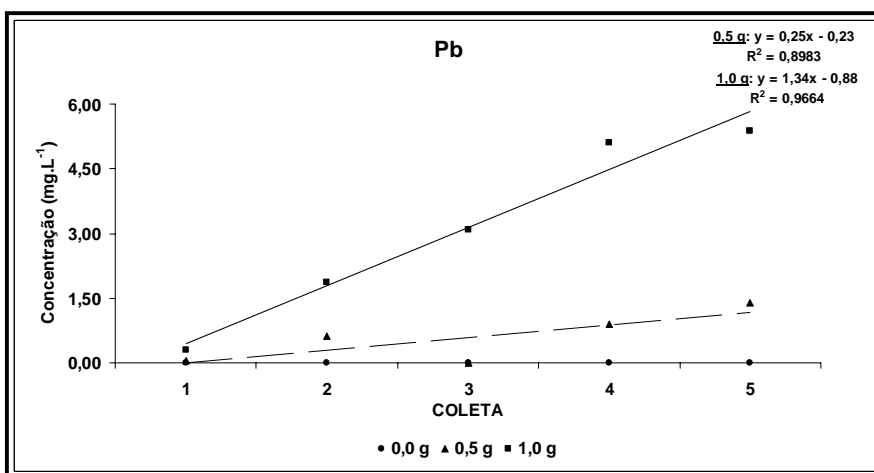


Figura 5.7: Concentração do Pb presente em cada lixiviado solubilizados nos solos das colunas por aplicação de doses de EDTA.

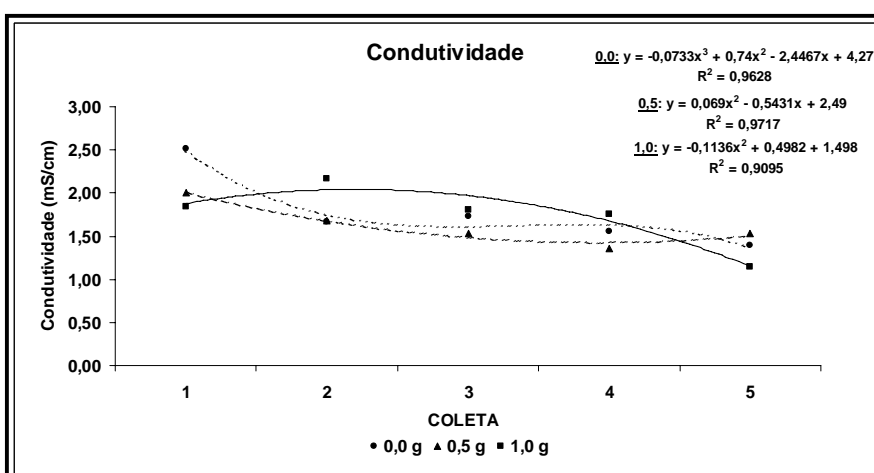


Figura 5.8: Condutividade elétrica determinada em cada lixiviado dos solos das colunas que foram aplicados diferentes doses de EDTA.

Pode-se concluir que a aplicação do agente quelante na dose de $1,0 \text{ g.kg}^{-1}$ obteve efeito extremamente positivo na concentração de quase todos os metais pesados estudados na solução do solo e, conseqüentemente, na sua fitodisponibilidade para as possíveis plantas a serem usadas neste solo como fitorremediadoras. Contudo, esse quelante pode causar efeitos indesejáveis como fitotoxidez e a lixiviação dos metais pesados, contaminando os lençóis freáticos.

A quantidade de aplicação de EDTA no solo das colunas afetou marcadamente a concentração de todos os metais pesados encontrada em cada lixiviado, sendo que a maior concentração de EDTA foi muito superior para a maioria dos metais do que a concentração mediana do mesmo quelante. Em alguns metais, observou-se um ajuste linear crescente, indicando um incremento no teor destes metais no percolado com o aumento no volume do lixiviado. Tendências semelhantes foram observadas por WENZEL, *et al*, (2003), que estudaram o parcelamento do EDTA para fitorremediar solos com altos teores de Pb, Zn e Cu. Eles verificaram que a lixiviação de todos os metais foi mais acentuada para as maiores doses do quelante. Este resultado sugere que o parcelamento do EDTA (ou a aplicação de pequenas doses) pode evitar a contaminação dos metais nas camadas sub-superficiais do solo e, conseqüentemente, do lençol freático.

Todos os metais pesados analisados neste experimento, com exceção do Cr, apresentaram quantidades (concentrações) de metais lixiviados a cada coleta nos tratamentos em que foi aplicado EDTA (principalmente na maior dose), que atingiram valores que, alcançando as águas subterrâneas, pode ser prejudicial ao ambiente e ao homem. Segundo normas da CETESB (2001) os seguintes são os valores de intervenção, ou seja, valor acima do qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos à saúde humana: Pb = $10 \mu\text{g L}^{-1}$; Cu = $2.000 \mu\text{g L}^{-1}$; Mn = $400 \mu\text{g L}^{-1}$; Zn = $5.000 \mu\text{g L}^{-1}$; Co = $5 \mu\text{g L}^{-1}$; Ni = $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd = $5 \mu\text{g L}^{-1}$.

A tabela 5.3 mostra a quantidade dos metais pesados de interesse ambiental deste trabalho (em mg) obtida em cada lixiviação em função do aumento das doses do quelante EDTA e a tabela 5.4 mostra a porcentagem da quantidade média desses metais pesados lixiviados em relação a quantidade inicial antes dos tratamentos com o quelante.

Tabela 5.3: Quantidade dos metais pesados de interesse ambiental em mg, obtida em cada lixiviação (média de 3 determinações) em função do aumento das doses do quelante EDTA:

LIXIVIAÇÃO								
METAL	EDTA (g.kg ⁻¹)	1	2	3	4	5	\bar{X}	Σ
(mg)								
Cu	0,0	0,0047 a	0,0025 a	0,0019 a	0,0022 a	0,0011 a	0,0025 B	0,0125
	0,5	0,2941 a	0,5046 a	1,1592 a	0,9321 a	0,8416 a	0,7463 A	3,7316
	1,0	0,3225 a	0,8997 a	1,1777 a	1,5708 a	1,2097 a	1,0361 A	5,1803
Mn	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,2155 a	0,2701 a	0,1416 a	0,1105 a	0,0016 b	0,1478 A	0,7392
	1,0	0,0542 a	0,1425 a	0,1304 a	0,1047 a	0,0013 b	0,0866 AB	0,4331
Zn	0,0	0,0031 a	0,0025 a	0,0012 a	0,0014 a	0,0017 a	0,0020 C	0,0099
	0,5	0,1949 a	0,2213 a	0,3427 a	0,3068 a	0,2984 a	0,2728 B	1,3642
	1,0	0,0452 c	0,4370 b	0,6127 b	0,9984 a	0,6032 b	0,5393 A	2,6964
Cr	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	1,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Co	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0051 b	0,0071 ab	0,0969 a	0,0910 a	0,0496 ab	0,0499 A	0,2497
	1,0	< L.D.	0,0247 a	0,0318 a	0,0357 a	0,0188 a	0,0222 B	0,1110
Ni	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0000 c	0,0512 cb	0,0969ab	0,1092 a	0,0968 ab	0,0708 A	0,3540
	1,0	0,0000b	0,0342 ab	0,0562 a	0,0726 a	0,0449 ab	0,0416 B	0,2078
Cd	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0017 a	0,0012 a	0,0029 a	0,0026 a	0,0016 a	0,0020 B	0,0101
	1,0	0,0000 c	0,0048 b	0,0053ab	0,0083 a	0,0052 ab	0,0047 A	0,0236
Pb	0,0	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
	0,5	0,0086 a	0,0738 a	0,1252 a	0,1157 a	0,1112 a	0,0869 B	0,4344
	1,0	0,0374d	0,1767 cd	0,3265bc	0,6069 a	0,3491 b	0,2993 A	1,4965

Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre as lixiviações pelo teste de Tukey com 95 % de probabilidade.

Tabela 5.4: Porcentagem da quantidade média dos metais pesados de interesse ambiental lixiviados em relação à quantidade inicial antes dos tratamentos com o quelante EDTA.

METAL	EDTA 0,0 g.kg ⁻¹	EDTA 0,5 g.kg ⁻¹	EDTA 1,0 g.kg ⁻¹
Cu	0,01	3,32	4,61
Mn	0,00	0,08	0,05
Zn	0,00	0,43	0,85
Cr	0,00	0,00	0,00
Co	0,00	0,62	0,27
Ni	0,00	0,12	0,07
Cd	0,00	0,06	0,15
Pb	0,00	0,31	1,08

Para o Cu a maior massa foi observada com a aplicação de 1,0 mg.kg⁻¹ do quelante EDTA, verificada na 4ª lixiviação, resultando em um valor médio de lixiviação na casa de 1,04 mg.kg⁻¹. A massa total obtida nas 5 lixiviações foi de 5,18 mg.kg⁻¹. Independente do Cu²⁺ precipitar em pH 6 (esse solo apresentava em média pH em torno de 7,4), esse foi, relativamente, aos outros metais estudados, o metal que mais lixiviou percentualmente nos percolados (4,61%), em relação a quantidade inicial do conteúdo do mesmo neste solo. Em geral, o cobre se complexa mais fortemente e em maior proporção com substâncias orgânicas do que com Zn, Cd e Pb (ISLAM *et al.*, 2000). FIORI (2008), também trabalhando em ensaio de lixiviação de coluna bem parecido com esse trabalho, utilizando dois quelantes (EDTA e EDDS) em um Cambissolo háplico distrófico, textura argilosa (oriundo de uma área contaminada por resíduo de sucata automobilística em Piracicaba-SP), e apesar deste solo apresentar uma contaminação inicial (determinada pela metodologia USEPA 3051) de 1.495 mg.kg⁻¹ de Zn, conseguiu com o EDDS na dose de 0,5 g.kg⁻¹ a maior quantidade de Cu lixiviada dos seus tratamentos e que correspondeu a menos de 1% de teor inicial do elemento na coluna. O autor realizou 9 lixiviações nas suas colunas e utilizou as dosagens de 0; 0,25; 0,5 e 0,75 g de EDTA e EDDS (separadamente) por cada kg de solo.

Para o Mn, a maior lixiviação ocorreu na dose 0,5 g.kg⁻¹ do EDTA e a quantidade lixiviada foi pequena (0,08%) em relação ao teor inicial do elemento na coluna. Como o solo utilizado neste experimento, trata-se de um solo bastante intemperizado (com alto teor natural de óxidos de Mn) e o Mn não possui valores orientadores para solo na lista da

CETESB, torna-se a sua análise apenas suficiente para fins de efeito competitivo iônico deste metal com os demais metais de interesse nesta pesquisa.

A maior dose do EDTA resultou na maior quantidade de Zn lixiviado. O maior valor médio de lixiviação foi de $0,99 \text{ mg.kg}^{-1}$, verificado na 4ª percolação. A massa total obtida nas 5 lixiviações para esta dose foi de $2,70 \text{ mg.kg}^{-1}$. A partir desse pico de lixiviação (4ª percolação), a tendência foi de um descaimento grande da massa lixiviada do Zn (quase 50%), fato esse também, verificado por FIORI (2008), usando o mesmo quelante. Neste trabalho o autor concluiu que para o Zn o extrator EDTA foi melhor do que o extrator EDDS em todas as doses. De acordo com SMITH *et al.*, (2001), a constante de estabilidade do Zn complexado com EDTA é maior do que a constante do elemento complexado com o EDDS. Portanto, o melhor desempenho do EDTA sobre o EDDS na lixiviação do Zn se deve a este fato. A massa total lixiviada de Zn com a aplicação do EDTA constitui um valor baixo, e em porcentagem representa 0,85% da massa original do elemento no solo ($52,78 \text{ mg.kg}^{-1}$). BARONA *et al.*, (2001), compararam a concentração de Pb, Zn e Ni antes e após a aplicação de EDTA em solos espanhóis. A contaminação original do Zn no solo estudado era de 722 mg.kg^{-1} e após tratamento com o quelante, houve a lixiviação de 14% de elemento, que foi considerado um valor baixo pelos autores. Neste experimento, a possibilidade mais aceitável para os baixos percentuais de Zn lixiviados nas colunas é de que a maior parte do Zn estaria precipitado. De acordo com BASSET *et al.*, (1981), o íon metálico Zn^{+2} é precipitado na forma de hidróxido com pH acima de 6,0. Assim, a forma do elemento dissociada pode ter sido simplesmente precipitada em função do pH, o que poderia ter sido comprovado com o fracionamento por meio de extração seqüencial (FIORI, 2008).

Para o Co, a maior lixiviação ocorreu na dose $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ do EDTA e a quantidade lixiviada foi pequena (0,62%) do teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de $0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$, verificado na 3ª percolação. A massa total obtida nas 5 lixiviações para esta dose foi de $0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$. A partir desse pico de lixiviação (3ª percolação), a tendência foi de um descaimento da massa lixiviada do Co.

Embora a precipitação do íon Ni^{+2} ocorra em $\text{pH}=8$ (BASSET *et al.*, 1981), esse elemento também apresentou baixos valores nos lixiviados. Nos solos contaminados por Pb, Zn e Ni, estudados por BARONA *et al.*, (2001), a concentração inicial de Ni era de 152 mg.kg^{-1} . Após o tratamento com EDTA, a extração recuperou 5% desse total, valor que os autores consideraram baixos. A maior lixiviação de Ni ocorreu na dose $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ do quelante e a quantidade lixiviada foi pequena, 0,12% do teor inicial do elemento na

coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de $0,11 \text{ mg.kg}^{-1}$, verificado na 4ª percolação. A massa total obtida nas 5 lixiviações para esta dose foi de $0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$. A partir desse pico de lixiviação (4ª percolação), ao contrário do que ocorreu com os outros metais estudados, a tendência de decaimento da massa lixiviada do Ni foi muito sutil e constante, mostrando que o quelante teria ainda alguns tempos de percolações futuras. FIORI (2008), achou valores bem mais elevados para este metal quando utilizou $0,75 \text{ g.kg}^{-1}$ de EDTA e EDDS (respectivamente 1,64 e 6,01% de Ni lixiviado em relação a quantidade inicial da coluna).

Para o Cd, a maior lixiviação ocorreu na dose $1,0 \text{ g.kg}^{-1}$ do EDTA e a quantidade lixiviada foi pequena (0,15%) do teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de $0,0083 \text{ mg.kg}^{-1}$, verificado na 4ª percolação. A massa total obtida nas 5 lixiviações para esta dose foi de $0,02 \text{ mg.kg}^{-1}$. A partir desse pico de lixiviação (4ª percolação), a tendência foi de um decaimento da massa lixiviada do Cd. Segundo BASSET *et al.*, (1981), o íon Cd^{+2} é somente precipitado a partir do pH 8. Como essa faixa de pH não corresponde a faixa original do solo utilizado nas colunas, é de se esperar que outros fatores associados terem influenciado na baixa lixiviação deste elemento. Segundo NAIDU *et al.*, (1994), em solos de cargas variáveis com altos teores de matéria orgânica ou óxidos de Fe, a concentração de Cd na solução do solo pode ser reduzida, por exemplo, pela calagem, com conseqüente redução na fitodisponibilidade e lixiviação deste elemento. A competição com outros íons metálicos, tais como: Ca, Co, Cr, Cu, Ni e Pb, pode inibir a adsorção de Cd. COWAN *et al.*, (1991), explicam o forte efeito competitivo observado entre o Cd e Ca, por adsorção aos óxidos-hidróxidos de Fe, como decorrente do efeito da ação de massa nos sítios superficiais mutualmente acessíveis.

O Pb que é considerado um elemento de pouca mobilidade no solo. Segundo FIORI (2008), na literatura existem diversos trabalhos que mostram o melhor desempenho do EDTA em relação ao EDDS na extração do Pb nos estudos de fitoextração induzida por agentes quelantes. Em valores altos de pH, o Pb pode precipitar-se como hidróxido, fosfato ou carbonato e pode também promover a formação de complexos Pb-matéria orgânica (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Para esse elemento, a maior lixiviação ocorreu na dose $1,0 \text{ g.kg}^{-1}$ do quelante e a quantidade lixiviada foi a segunda entre os metais estudados: 1,08% do teor inicial do elemento na coluna. O maior valor médio de lixiviação foi de $0,61 \text{ mg.kg}^{-1}$, verificado na 4ª percolação. A massa total obtida nas 5 lixiviações para esta dose foi de $1,50 \text{ mg.kg}^{-1}$. A partir desse pico de lixiviação (4ª percolação), a tendência foi de um decaimento drástico da massa lixiviada do Pb.

Existem vários tipos de quelantes, como o EDTA, EDDS, ácidos orgânicos, entre outros, que funcionam diferentemente para cada tipo de metal, embora todos tenham por objetivo deixar o metal mais fitodisponível. Vários autores comparando a eficiência de quelantes orgânicos e inorgânicos para remediar metais do solo constataram que o EDTA é um dos mais promissores (TANDY, *et al.*, (2004); NASCIMENTO, *et al.*, (2006) e LOMBI, *et al.*, (2001)). Contudo, o EDTA apresenta uma lenta degradação, permanecendo maior tempo ativo no solo na forma de complexo-metal, havendo risco de contaminação das águas subterrâneas, devido a sua alta mobilidade nos perfis dos solos (LOMBI, *et al.*, 2001). Frente a esse problema, tem sido proposto o parcelamento da aplicação de EDTA no solo, ou aplicação de pequenas doses para evitar a lixiviação do complexo quelante-metal (WENZEL, *et al.*, 2003). Contudo, os resultados obtidos até o momento não são conclusivos, ficando claro que o potencial de mobilidade do complexo EDTA-metal precisa ser investigado antes de aceitar largamente essa tecnologia. Logo, esta preocupação por ser altamente minorada com a adoção de um rigor maior no projeto agrônomo, que para efeito de segurança da tecnologia, quase sempre deve vir acompanhado de um projeto de engenharia de drenagem e estruturas para ordenação e captação destes percolados em campo.

5.3. ANÁLISE QUÍMICA DO SOLO

As amostras de solo de cada coluna segregadas por perfis foram submetidas às análises químicas de rotina e as análises dos metais pesados fazendo-se o uso dos 6 extratores também utilizados no experimento anterior (DTPA, Mehlich-1, Mehlich-3 – para determinação de valores biodisponíveis) e (Água Régia, EPA-3051 e EPA-3051-Modificado – para determinação de valores pseudo-totais).

5.4. METAIS BIODISPONÍVEIS

Os metais pesados de interesse ambiental nesta pesquisa (Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb) das amostras pertencentes ao solo original do *site* contaminado, foram determinados pelos métodos DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3, visando o conhecimento dos

seus novos teores fitodisponíveis, sendo que desta vez foi utilizado diferentes doses do agente quelante EDTA.

As análises de fertilidade de rotina encontram-se na tabela 5.5. Esses resultados colaboram não só para o entendimento da necessidade ou não de se usar na tecnologia da fitorremediação, para cálculos de adubações suplementares (visando o fornecimento de elementos essenciais às plantas), como também colaboram para o entendimento da disponibilidade dos metais pesados de interesse, por serem afetados, entre outros fatores, pela presença de outros íons competitivos nos compartimentos do solo.

Esse experimento trata-se de um experimento em parcelas sub-sub-divididas com delineamento experimental inteiramente casualizados (3 doses de EDTA X 3 extratores X 6 profundidades), com 3 repetições, perfazendo um total de 54 tratamentos, e 162 unidades experimentais. Cada unidade experimental corresponde a um anel de 825,60 cm³. A tabela 5.6 apresenta a análise de variância dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).

De acordo com a tabela 5.6 o efeito das doses do EDTA na biodisponibilidade dos metais pesados de interesse foram altamente significativos para todos os elementos (com exceção do Cd e do Pb). Em relação a não significância das doses do EDTA para o chumbo e para o cádmio na matriz do solo após a passagem e drenagem das precipitações pluviométricas ensaiadas, podem ser atribuídos as suas baixas concentrações originais neste solo (para o Pb) e da competição iônica para o Cd, apesar do pequeno efeito da retirada destes metais das frações biodisponíveis pelo complexo metal-EDTA através da lixiviação dos mesmos nas colunas (Tabela 5.3; Figura 5.6 e Figura 5.7). Nota-se que em média, os teores de Pb biodisponíveis foram: 56 %, 35% e 22% menores nos tratamentos que utilizaram o quelante em relação à média dos teores originais do solo e 63 %, 80% e 100% menores para o Cd, respectivamente, para os extratores DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3.

Tabela 5.5: Análise de fertilidade de rotina dos solos das colunas nas diferentes doses do agente quelante EDTA:

Trat. ¹ Prof. (cm)	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmolc/kg								Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	C N	CE (mS/cm)
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T						
T1 (0-5)	8,3	7,9	3,9	0,5	0,3	0,1	4,9	0	0	4,9	100	28,0	8,3	0,5	15,7	1,1
T1 (5-10)	8,4	8,0	3,8	0,4	0,3	0,1	4,6	0	0	4,6	100	22,7	8,6	0,6	15,7	0,8
T1(10-15)	8,4	7,9	3,8	0,5	0,4	0,1	4,8	0	0	4,8	100	24,0	9,3	0,5	17,7	0,8
T1 (15-20)	8,4	8,0	4,0	0,6	0,3	0,1	5,0	0	0	5,0	100	22,0	8,8	0,6	15,0	0,8
T1 (20-25)	8,4	8,0	3,9	0,5	0,3	0,1	4,9	0	0	4,9	100	22,0	8,9	0,5	17,3	0,9
T1 (25-30)	8,3	8,0	4,0	0,8	0,4	0,2	5,3	0	0	5,3	100	21,0	9,2	0,6	15,3	1,1
T2 (0-5)	8,4	8,0	3,8	0,6	0,3	0,6	5,2	0	0	5,2	100	29,7	8,0	0,6	14,3	1,6
T2 (5-10)	8,5	8,0	3,7	0,7	0,3	0,3	4,9	0	0	4,9	100	29,0	8,4	0,6	14,3	1,0
T2 (10-15)	8,5	8,0	3,9	0,6	0,3	0,3	5,1	0	0	5,1	100	25,3	8,6	0,6	15,0	0,9
T2 (15-20)	8,5	8,0	4,2	0,5	0,3	0,2	5,1	0	0	5,1	100	28,3	9,1	0,6	16,0	0,9
T2 (20-25)	8,4	8,0	4,2	0,6	0,3	0,2	5,2	0	0	5,2	100	28,0	8,5	0,6	14,0	1,2
T2 (25-30)	8,3	8,0	4,2	0,6	0,3	0,2	5,4	0	0	5,4	100	29,0	8,4	0,6	14,0	1,5
T3 (0-5)	8,2	7,7	3,6	0,3	0,2	0,4	4,4	0	0	4,4	100	27,0	7,6	0,6	12,0	2,1
T3 (5-10)	8,4	8,0	4,1	0,4	0,2	0,6	5,3	0	0	5,3	100	26,7	8,2	0,6	13,7	1,7
T3(10-15)	8,4	8,2	4,1	0,5	0,2	0,4	5,2	0	0	5,2	100	24,3	7,8	0,6	13,0	1,2
T3(15-20)	8,3	7,9	3,8	0,6	0,2	0,3	4,9	0	0	4,9	100	25,0	8,2	0,6	14,0	1,4
T3(20-25)	8,2	7,9	4,3	0,5	0,2	0,3	5,3	0	0	5,3	100	27,3	7,8	0,6	13,3	1,5
T3 (25-30)	8,2	7,9	4,2	0,6	0,2	0,3	5,3	0	0	5,3	100	26,7	7,9	0,6	14,3	1,7

¹ T1 – Tratamento com 0,0g .kg⁻¹ EDTA; T2 – Tratamento com 0,5g .kg⁻¹ do quelante EDTA; T3 – Tratamento com 1,0g .kg⁻¹ do quelante EDTA.

Tabela 5.6: Análise de variância dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).

FV	GL	Teores Biodisponíveis								
		Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb	
		(mg.kg ⁻¹)								
Dose	2	**	**	**	**	**	**	**	n.s	n.s
Profundidade	5	**	**	**	n.s	n.s	**	**	**	**
Extrator	2	**	**	**	**	**	**	**	**	**
Dose*Profundidade	10	n.s	**	**	n.s	n.s	n.s	**	**	n.s
Dose*Extrator	4	n.s	**	**	**	**	**	n.s	n.s	n.s
Profundidade*Extrator	10	n.s	**	n.s	n.s	n.s	n.s	**	n.s	n.s
Dose*Profundidade*Extrator	20	n.s	**	n.s	n.s	n.s	n.s	*	n.s	n.s
C.V. (%)		48,00	14,06	20,74	48,36	44,65	44,82	47,7	51,79	

* Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

GABOS (2008), avaliando o efeito da aplicação de EDTA na movimentação vertical de chumbo em colunas de solo (parecidas com as colunas utilizadas neste experimento), e contaminadas com 1200 mg.kg⁻¹, observou que houve movimentação vertical de Pb no solo pela adição de EDTA, principalmente quando se utilizou 0,5 g.kg⁻¹ (aplicado em dose única) e parcelada em duas doses de 0,25 g.kg⁻¹.

Ainda de acordo com a tabela 5.6 os efeitos das profundidades foram também altamente significativos para quase todos os elementos (com exceção de Cr e Co). Esse parâmetro mostra exatamente como foram às dinâmicas de movimentação dos metais ao longo da coluna. Logo, é muito importante que os metais que não forem absorvidos pelos vegetais plantados com esse objetivo específico de fitoextrair os mesmos da solução do solo, possam migrar ao longo da massa do solo e alcancem os drenos com a finalidade de serem direcionados as outras estruturas construídas (barreiras reativas e wetland) a fim de serem capturados. Já com relação ao efeito dos diferentes extratores, em todos os elementos apresentaram diferenças altamente significativas para os teores biodisponíveis, mostrando assim um efeito positivo no aumento da biodisponibilidade desses metais em solução. Com relação aos efeitos de interações entre as fontes de variações estudadas, observa-se que para o Cu e o Pb, todas as interações não apresentaram efeitos significativos e para os elementos Cr, Co e Ni, somente a interação dose x extrator foi altamente significativa, ao contrário do Cd que somente essa interação não foi

significativa. Para o Zn, as interações dose x profundidade e dose x extrator foram altamente significativas e para o Mn todas as interações foram significativas.

De uma maneira geral, observando a tabela 5.6 e analisando os dados brutos obtidos nesta experimentação, observa-se na verdade o grande efeito da significância indicado pelo teste F para a comprovação ou não da validade da hipótese estabelecida neste experimento de que a adição quantitativa de doses do quelante EDTA aumentaria a biodisponibilidade dos metais pesados de interesse nesta pesquisa, fica evidente ao se notar na tabela de análise de variância que na maioria dos metais os efeitos altamente significativos estão nas doses do quelante isoladas e nos extratores isolados, o que mostra claramente o efeito do quelante e de suas doses no aumento da biodisponibilidade dos metais pesados de interesse neste estudo.

Verificada a existência da significância do teste F, foram testados e comparados os efeitos dos extratores nos resultados dos metais. Deste modo, foram considerados e testados os efeitos entre os mesmos níveis do agente quelante EDTA como tratamentos do tipo qualitativo em relação aos diferentes extratores. Procedendo desta maneira, tem-se à necessidade de se definir onde estão ocorrendo as diferenças entre os extratores, o que deve ser feito pela aplicação de um teste para a comparação de médias ou pelo uso de contrastes ortogonais. Neste caso, optou-se pelo teste Tukey. Na tabela 5.7 são apresentados às médias dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse analisados neste experimento.

De uma maneira geral, a solução extratora Mehlich-3 apresentou praticamente as melhores recuperações dos metais biodisponíveis, seguido pelo extrator Mehlich-1. Apenas para o Cd, o DTPA foi mais eficiente na recuperação deste metal. Em relação aos teores extraídos por estes extratores antes do uso das doses dos agentes quelantes, os resultados obtidos pós tratamentos com EDTA mostraram uma tendência de se obter maior biodisponibilidade dos respectivos metais e os extratores recuperarem uma maior quantidade deles no solo. As únicas modificações foram observadas para a melhoria da recuperação do Zn e do Ni pelo Mehlich-1 que se assemelharam (em média) ao Mehlich-3 e o Cd também para o Mehlich-1.

Tabela 5.7: Médias dos teores biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25 e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3).

METAIS	EDTA (g.kg ⁻¹)	DTPA			MEHLICH-1			MEHLICH-3		
		(mg.kg ⁻¹)								
Cu ^{n.s}	0,0	5,66 Ab	14,28 ABa	15,18 Ba						
	0,5	10,42 Ab	18,43 Aa	22,06 Aa						
	1,0	6,94 Ab	11,49 Bab	13,98 Ba						
	\bar{X}	7,67 c	14,74 a	17,11 a						
Mn ^{**}	0,0	2,91 Ac	26,55 Ab	29,86 Aa						
	0,5	2,55 Ac	22,91 Bb	27,72 Ba						
	1,0	2,49 Ac	20,05 Cb	24,71 Ca						
	\bar{X}	2,65 c	23,17 b	24,48 a						
Zn ^{**}	0,0	2,03 Cb	7,07 aA	6,57 Aa						
	0,5	2,84 ABb	6,90 aA	7,20 Aa						
	1,0	2,96 Ab	5,17 aB	5,65 Ba						
	\bar{X}	2,61 b	6,38 a	6,49 a						
Cr ^{**}	0,0	< L.D.	0,34 Aa	0,28 Aa						
	0,5	< L.D.	0,31 Aa	0,30 Aa						
	1,0	< L.D.	0,21 Ba	0,19 Ba						
	\bar{X}	< L.D.	0,28 a	0,26 a						
Co ^{**}	0,0	0,03 Bc	0,73 Ab	0,92 Aa						
	0,5	0,23 Ac	0,52 Ab	0,78 Aa						
	1,0	0,17 Ab	0,31 Bab	0,46 Ba						
	\bar{X}	0,14 c	0,52 b	0,72 a						
Ni ^{**}	0,0	0,12 Bc	1,34 Aa	1,00 Ab						
	0,5	0,56 Ab	1,39 Aa	1,17 Aa						
	1,0	0,39 Ab	0,82 Ba	0,42 Ba						
	\bar{X}	0,36 c	1,18 a	0,87 b						
Cd ^{n.s}	0,0	0,01 Aa	0,01 Aa	< L.D.						
	0,5	0,02 Aa	0,01 Aa	< L.D.						
	1,0	0,01 Aa	0,01 Aa	< L.D.						
	\bar{X}	0,01 a	0,01 a	< L.D.						
Pb ^{n.s}	0,0	1,30 Ab	1,24 Ab	4,16 ABa						
	0,5	1,53 Ab	1,48 Ab	4,62 Aa						
	1,0	1,44 Ab	1,22 Ab	3,41 Ba						
	\bar{X}	1,42 b	1,31 b	4,08 a						

Médias seguidas por mesma letra nas linhas não diferem entre si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade. Letras Maiúsculas contrastam doses e minúsculas contrastam os diferentes extratores.

Segundo VÁZQUES (2005), o DTPA é o extrator de referência utilizado no Estado de São Paulo e outros muitos estados da federação, mas, entretanto, existe muita discussão sobre a eficiência desse quelante para solos contaminados numa extração simultânea de metais, pois o excesso de metais pode exceder a capacidade de saturação

desse quelante. A menor extração observada para o DTPA pode ser explicada pelo fato das soluções com ácidos extraírem mais metais do que os encontrados na fração disponível. GONÇALVES (2008), analisando a fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística, utilizou três extratores (ácido acético, ácidos orgânicos e DTPA), e concluiu que as quantidades retiradas de Cd, Cu, Mn Pb e Zn pelos três extratores se correlacionaram significativamente com as quantidades acumuladas desses elementos na parte aérea da cultura de alface, indicando a possibilidade de qualquer um desses três métodos poder ser usado na predição de suas quantidades disponíveis para as plantas, mas esses resultados devem ser vistos com cautela haja vista que os níveis de contaminação deste trabalho é bem superior aos níveis do presente trabalho e logicamente, a correlação positiva na parte aérea do alface se deveu a um bom índice de biodisponibilidade desses elementos na solução do solo. Entretanto, o método DTPA foi o que melhor correlacionou com as quantidades fitodisponíveis de Cd e Cu e obteve praticamente o mesmo coeficiente de correlação linear que os ácidos orgânicos para o Zn, fato este que não vem ao encontro aos resultados desta presente pesquisa que apontou apenas para o elemento Cd a sua eficiência como extrator.

Neste experimento, os extratores Mehlich-1 e Mehlich-3 obtiveram altos coeficientes lineares de correlação e altíssima significância entre eles, praticamente para todos os elementos determinados, com exceção do Cd que não teve correlação nem foi significativo, já que para esse elemento o M-3 não conseguiu recuperar nada (Tabela 5.8). Para o Cr e o Pb, os extratores se correlacionaram em 50% com altíssima significância. De um modo geral, novamente o extrator Mehlich-3 foi o mais indicado como bom extrator para todos os metais pesados analisados de interesse nesta pesquisa, não sendo indicado neste caso somente para o Cd (Tabela 5.7). ABREU *et al.*, (1995), trabalhando com esses mesmos extratores aqui testados visando à comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais (Pb, Cd, Cr e Ni) em 31 amostras de solos paulistas, concluíram que os métodos Mehlich-1, Mehlich-3 e DTPA devem ser utilizados com cautela para avaliar a disponibilidade desses metais em solos não contaminados ou com baixas concentrações desses metais, já que de maneira geral, os métodos testados foram ineficientes para avaliar a disponibilidade dos metais (Pb, Cd, Cr e Ni) para as plantas testadas de trigo e Pb e Cd para as plantas testadas de feijão, considerando que é provável que isso ocorra devido aos baixos teores existentes nos solos analisados.

O extrator Mehlich-1 teve uma boa recuperação para os elementos Cu, Zn, Cr, Ni e Cd. Vale salientar que este, junto com o DTPA são os extratores oficialmente utilizados no

Laboratório de Fertilidade da Embrapa Solos para determinação de micronutrientes de interesse na fertilidade do solo e da nutrição vegetal. Como o próprio nome já diz, agronomicamente o conceito de micronutrientes estabelece aqueles elementos absorvidos pelas plantas em pequeníssimas proporções e que satisfazem um ou mais dos critérios de essencialidade estabelecidos por ARNON (1950).

O extrator DTPA foi eficiente apenas na determinação do Cd biodisponível. A importância de se estabelecer um bom extrator para o Cd biodisponível é grande, pois esse elemento, juntamente com o Ni e o Zn, são os mais facilmente lixiviados que o Cu e Pb, constituindo, portanto, potencial poluidor das águas subterrâneas e pelo fato do mesmo ser um elemento não essencial para as plantas e animais e altamente tóxico, mesmo em baixas concentrações, sendo que nos humanos a toxicidade se manifesta na redução do crescimento, retenção de Na e hipertensão, além de produzir efeitos adversos em algumas enzimas, na reprodução e nos níveis de alguns elementos-traços nos tecidos (DOYLE, 1977). Em plantas, vários relatos na literatura estabelecem que o Cd é um dos metais pesados mais fitotóxico e mesmo em plantas cultivadas em solos poluídos que podem acumular Cd em níveis subfitotóxicos, aumenta o risco para os consumidores, uma vez que mesmo pequenas concentrações nos alimentos representam um significativo efeito adverso para a saúde humana e animal.

O Cd tende a ser mais móvel nos solos e, portanto, mais disponível para as plantas que muitos outros elementos-traços, incluindo Pb e Cu (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001). Esta alta mobilidade é atribuída ao fato que o Cd é adsorvido bastante fracamente na matéria orgânica, argilominerais e óxidos do solo em pH inferior a 6,0 (McBRIDE, 1994). Este fato, explica a eficiência do extrator DTPA para este elemento já que grande parte das frações biodisponíveis estão em solução ou fracamente adsorvidas nas partículas do solo, propiciando uma maior eficiência do processo de quelatação do DTPA com o metal.

Tabela 5.8: Coeficientes de correlação linear simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos biodisponíveis (DTPA, Mehlich-1 (M1), Mehlich-3 (M-3)) e teores pseudo-totais (Água Régia (AR), EPA 3051 e EPA 3051 Modificado).

		Teores Biodisponíveis															
		Cu		Mn		Zn		Cr		Co		Ni		Cd		Pb	
Método de extração		M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA	M-3	DTPA
M-1		0,9**	0,8**	0,9**	0,4*	0,9**	0,4*	0,5**	0,0 ^{n.s}	0,9**	-0,4**	0,8**	0,2 ^{n.s}	0,0 ^{n.s}	0,6**	0,5**	0,8**
M-3		1,0**	0,9**	1,0**	0,3 ^{n.s}	1,0**	0,6**	1,0**	0,0 ^{n.s}	1,0**	-0,03 ^{n.s}	1,0**	0,2 ^{n.s}	1,0**	0,0 ^{n.s}	1,0**	0,5**
		Teores Pseudo-Totais															
		Cu		Mn		Zn		Cr		Co		Ni		Cd		Pb	
Método de extração		EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR
EPA 3051		1,0**	0,7**	1,0**	0,4*	1,0**	0,3*	1,0**	0,7**	1,0**	0,0 ^{n.s}	1,0**	-0,4 ^{n.s}	1,0**	0,7**	1,0**	0,0 ^{n.s}
EPA 3051 M		0,8**	0,8**	0,7**	0,6**	0,4*	0,5**	0,7**	0,7**	0,0 ^{n.s}	0,2 ^{n.s}	0,7**	-0,5**	0,8**	0,6**	0,2 ^{n.s}	-0,1 ^{n.s}

** Significativo ao nível de 1%; * Significativo ao nível de 5%; ^{n.s.} Não significativo.

Embora vários atributos dos solos possam afetar a biodisponibilidade de Cd, a quantidade total do elemento presente nos solos é um dos principais fatores que afetam o conteúdo de Cd nas plantas. O Cd, juntamente com Mn, Zn, B, Mo e Se, é prontamente translocado para a parte aérea das plantas após a absorção pelas raízes (FLORIJN *et al.*, 1993), sendo a capacidade das plantas em acumular Cd altamente variável em relação a sua concentração no solo. Concentrações médias em alguns produtos agrícolas situam-se entre 0,03 a 3,0 mg.kg⁻¹ da matéria seca (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 2001).

Corroborando com outros resultados citados na literatura que solos com baixos teores de metais pesados apresentam dificuldades para a escolha de um extrator eficiente para a determinação das frações biodisponíveis, HAQ *et al.*, (1980), testaram nove extratores (água régia; DTPA; NDTA; ADTA, ácido acético, acetato de amônio, água, ácido clorídrico e cloreto de alumínio) e constataram que nenhum dos métodos foi eficiente para avaliar a disponibilidade de Cd; entretanto, quando o elemento analisado foi o Ni, houve destaque para o ácido acético. Já BIDWELL & DOWDY (1987), comentam que, embora os teores de Cd extraído do solo com DTPA ou com HNO₃ tenham sido altamente correlacionados com a sua absorção pelas plantas de trigo, o emprego dessas soluções deve ser cauteloso.

Percebe-se na literatura, que os métodos de extração com DTPA e Mehlich-1 têm tido sucesso para avaliar a disponibilidade de Pb, Cd, Cr e Ni, principalmente em solos com altos teores destes elementos (ABREU *et al.*, 1995). KORCAK & FANNING (1978), verificaram que os teores de Cd e Zn em plantas de milho foram significativamente correlacionados com a extratibilidade destes elementos pelos extratores Mehlich-1 e DTPA, em solos com níveis excessivos.

As figuras 5.9 a 5.16 mostram as distribuições em diferentes profundidades ao longo dos perfis das colunas das concentrações biodisponíveis dos metais pesados solubilizados nos solos pelas aplicações das doses de EDTA e recuperados pelos diferentes extratores (DTPA, M-1 e M-3). As análises desses perfis possibilitam obter inferências a respeito da movimentação dos metais ao longo da coluna, tanto das frações biodisponíveis como nas frações pseudo-totais. O entendimento dessa dinâmica é de extrema importância não só para observação dos fenômenos de transporte dos metais no perfil do solo, mas também na escolha de espécies vegetais que apresentam uma constituição de arquitetura do sistema radicular mais adequada para interceptação desses metais nas profundidades mais adequadas ao longo da profundidade do solo.

De uma maneira geral, observa-se um comportamento geométrico das curvas em profundidade no formato de um “embarrigamento inverso” no sentido do eixo das abscissas que significa que, com exceção do Cr e Mn, existe uma clara tendência que esses metais estão migrando juntamente com a água de percolação para os compartimentos inferiores das colunas, ou seja, estão percolando para o sistema de drenagem das mesmas. Esse comportamento é muito interessante, pois, nas confecções das colunas foram utilizados solos dos hot spots homogeneizados fisicamente (amostras compostas oriundas de várias amostras simples) e teoricamente com uma distribuição uniforme ao longo de toda a coluna. Como o tempo de residência das massas de água que percolam nas colunas tendem a serem maiores no meio para as partes inferiores das colunas, a reatividade do quelante fica mais pronunciada nestes compartimentos, juntamente também com o fenômeno de fluxo de massa (ou transferência de massa) e difusão (que são os principais processos de fluxo iônico no solo) que se potencializa nestas regiões. A difusão é o movimento de íons devido ao gradiente de atividade e a transferência de massa é o movimento de íons arrastados pelo fluxo de água (REICHARDT, 1985). Isso explica as configurações geométricas do início e do final das curvas que mostram uma maior concentração desses metais nos topos e nas bases das colunas. Nos topos, a influência do pouco tempo de residência da solução do solo próximo a capacidade de campo explica suas maiores concentrações metálicas, pois nas irrigações provocadas no experimento, em doses elevadas de água (com a finalidade de preencher em média 70% da porosidade deste solo) a componente potencial gravitacional prevalece em relação as outras componentes do potencial total da água no solo ($\psi = \psi_p + \psi_g + \psi_{os} + \psi_m$) nas primeiras horas dos eventos. Já nas bases das colunas, os poucos eventos de irrigação (somente 5 num intervalo a cada 15 dias em dois meses), não foram suficientes para criarem maiores depleções iônicas (principalmente nos últimos segmentos dos anéis) devidos em grande parte ao fenômeno de difusão. Se o experimento durasse mais 2 ou 3 eventos de irrigação, provavelmente essa zona de concentração metálica diminuiria e esses metais sairiam do sistema junto com a água drenada. Com exceção do manganês, as curvas e as equações de regressões ajustadas para as concentrações dos metais pesados de interesse presente em cada lixiviado, mostram essa tendência, pois as maiorias dos modelos matemáticos mostram ajustes lineares e quadráticos positivos, que significa ainda possibilidade de lixiviação destes elementos químicos nos percolados (Figuras 5.1 a 5.7).

As figuras 5.17 a 5.24 mostram e comparam as médias das distribuições nas mesmas profundidades das concentrações biodisponíveis dos metais pesados solubilizados nos solos pelas aplicações das doses de EDTA e recuperados pelos diferentes extratores (DTPA, M-1 e M-3). Essa análise gráfica é importante, pois permite visualizar espacialmente as diferenças ou não dos tratamentos, bem como as atuações dos extratores independentes dos tratamentos com uso do agente quelante EDTA.

A primeira importante informação que se extrai dos gráficos é de que para todos os elementos (com exceção do Cd e Pb), na dose zero (sem uso do EDTA), os extratores M-1 e M-3 foram mais eficientes na extração dos metais do que o método DTPA, e não diferiram pelo teste de médias entre si (M-1 e M-3) em todas as profundidades, mostrando novamente não haver diferença estatística no uso de uma metodologia ou de outra para a determinação desses metais em solos com baixas concentrações destes metais. Para o elemento Pb o Mehlich-3 (também em todas as profundidades), extraiu maiores concentrações deste metal em relação às metodologias Mehlich-1 e DTPA, que vem de encontro ao verificado por WELLS *et al.*, (1993) que observaram também maiores valores recuperados pela metodologia Mehlich-3 para extrair Pb, Cd, Ni e Cr de solos sob influência dos rios Green e Pond, no oeste de Kentucky (EUA). Para o Cd sem aplicação do quelante o Mehlich-3 não conseguiu recuperar valores de concentração maiores do que o limite mínimo do ICP-OES utilizado. Para este elemento, o DTPA apesar de apresentar médias menores do que o Mehlich-1, não diferiu pelo teste Tukey.

Na utilização das dosagens de $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ de EDTA, os três extratores não diferiram estatisticamente para os elementos Cu e Cd. Para o Zn, Cr, Co e Ni os extratores M-1 e M-3 foram iguais e extraíram maiores concentrações do que o DTPA. Para o Mn o M-3 foi melhor do que o M-1, que por sua vez foi melhor do que o DTPA. Já para o Pb o M-3 foi melhor do que os outros extratores que não se diferenciaram entre si. Já nas doses de $1,0 \text{ g.kg}^{-1}$, os três extratores não diferiram para Cu, Co e Ni. Para o Zn e Cr os extratores M-1 e M-3 foram iguais e extraíram maiores concentrações do que o DTPA. Para o Mn, nesta dose, também o M-3 foi melhor do que o M-1, que por sua vez foi melhor do que o DTPA. Já para o Pb o M-3 foi melhor do que os outros extratores que não se diferenciaram entre si.

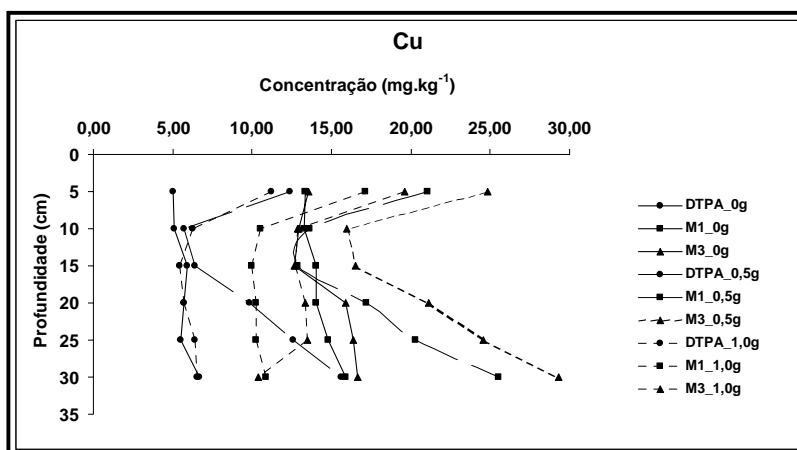


Figura 5.9: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cu solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

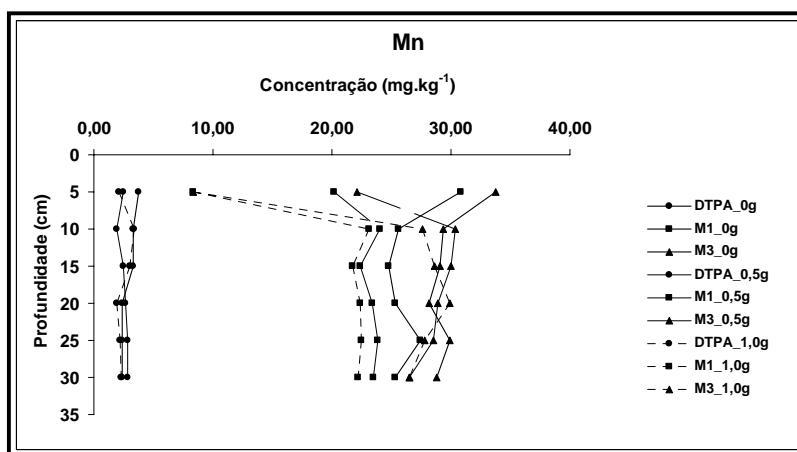


Figura 5.10: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Mn solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

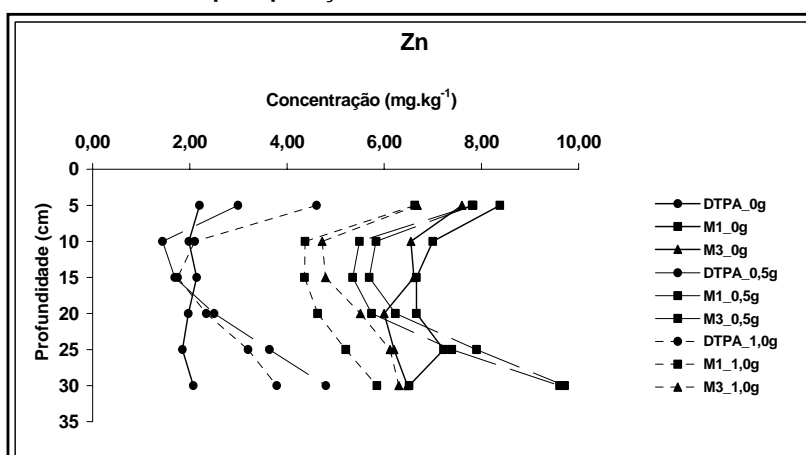


Figura 5.11: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Zn solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

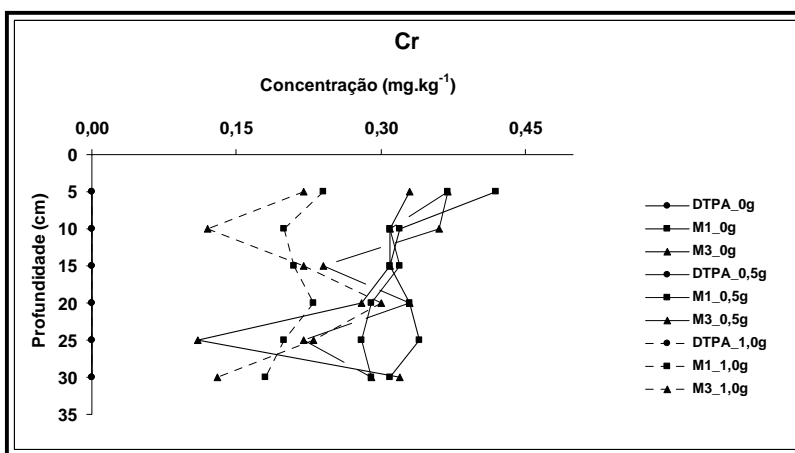


Figura 5.12: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cr solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

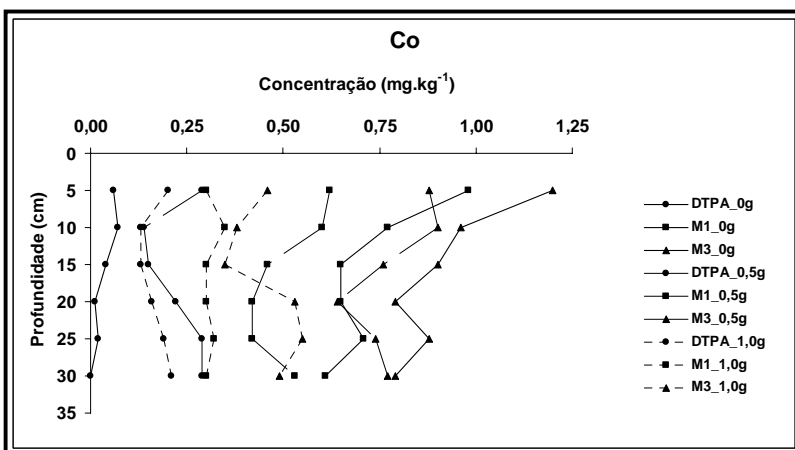


Figura 5.13: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Co solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

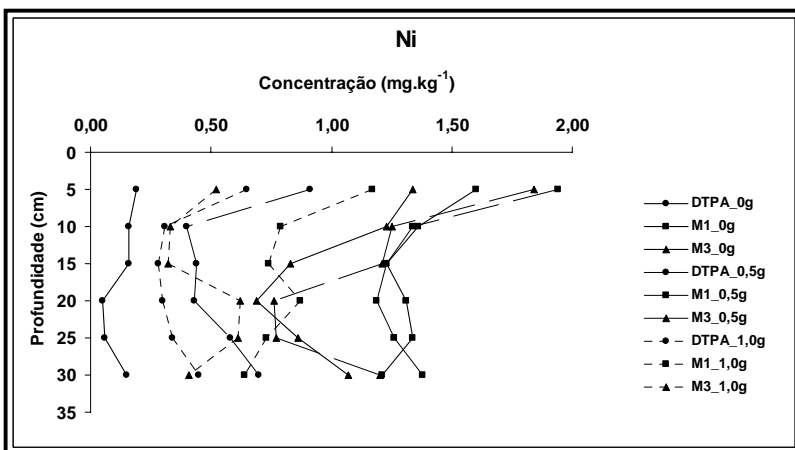


Figura 5.14: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Ni solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

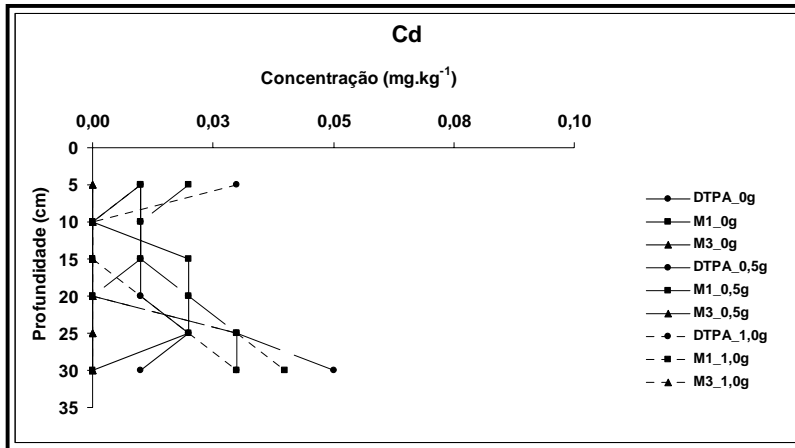


Figura 5.15: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Cd solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

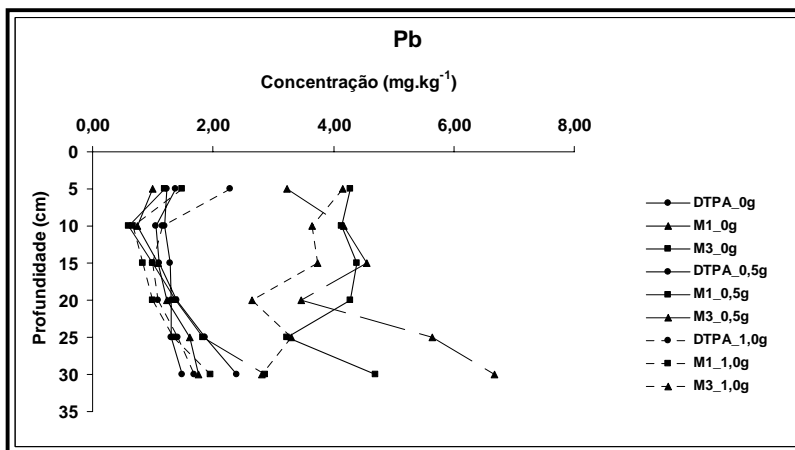


Figura 5.16: Distribuição em profundidade da concentração biodisponível do Pb solubilizados nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

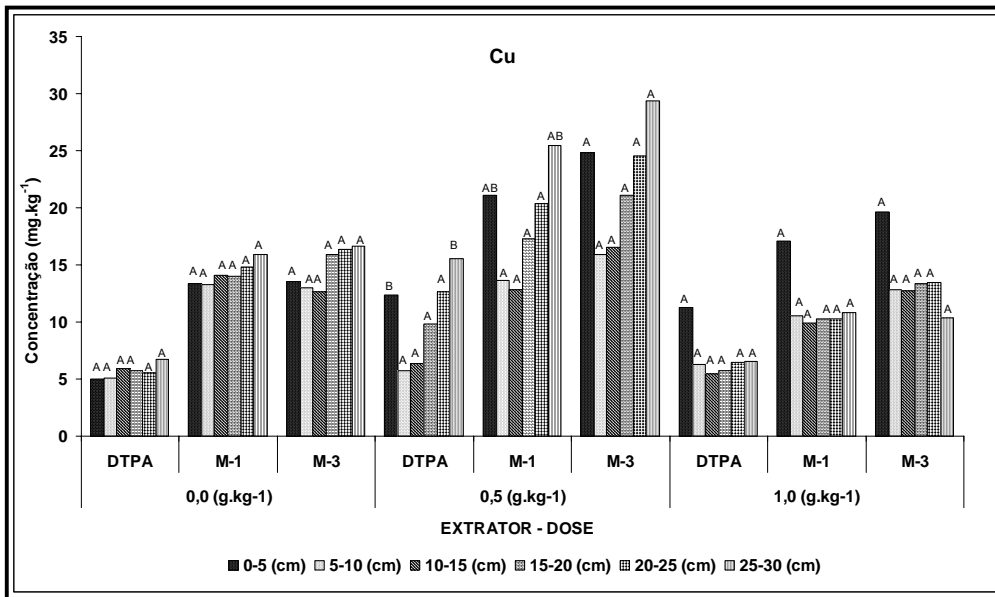


Figura 5.17: Concentração Biodisponível do Cu nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

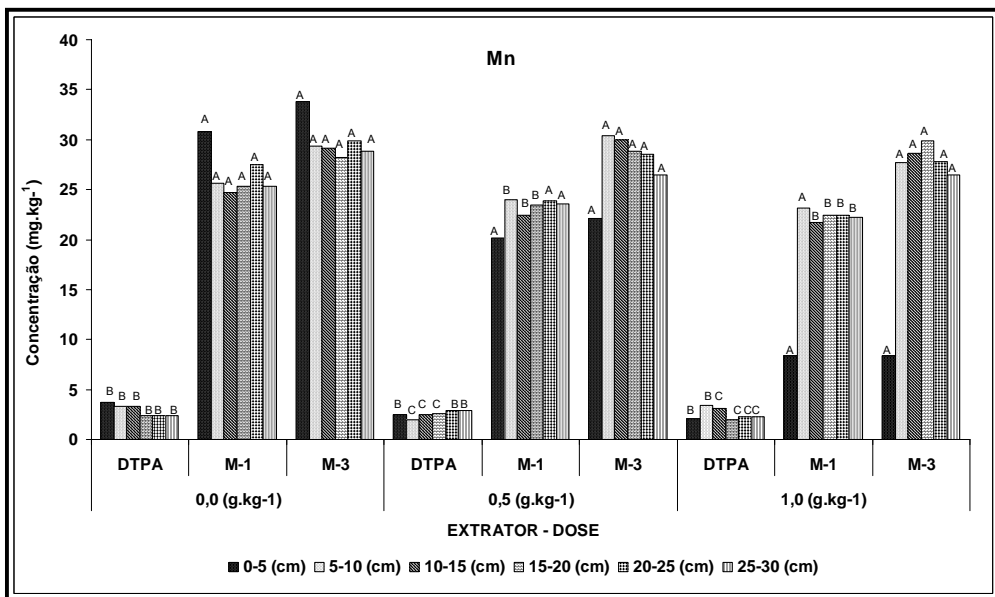


Figura 5.18: Concentração Biodisponível do Mn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

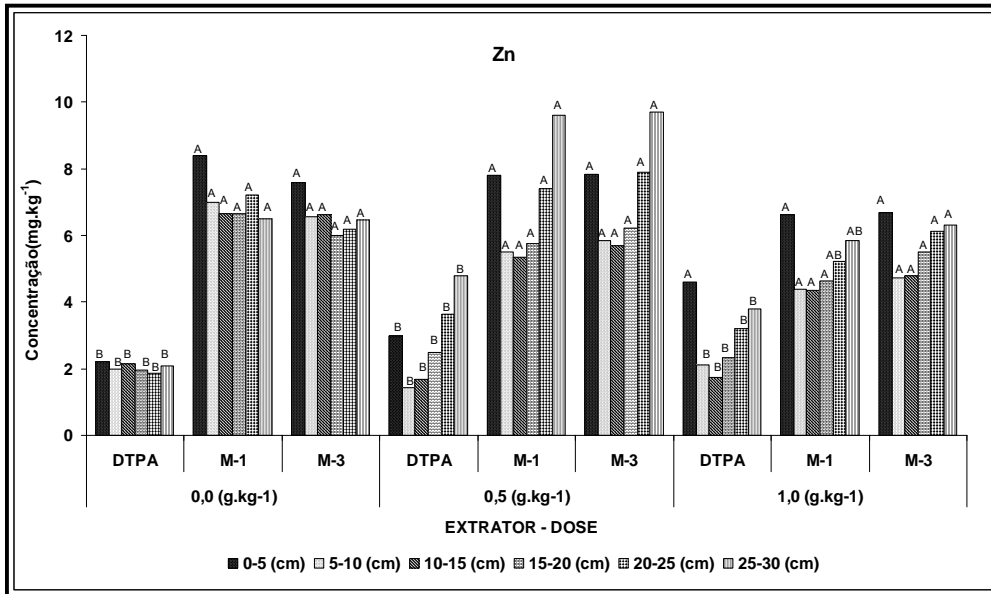


Figura 5.19: Concentração Biodisponível do Zn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

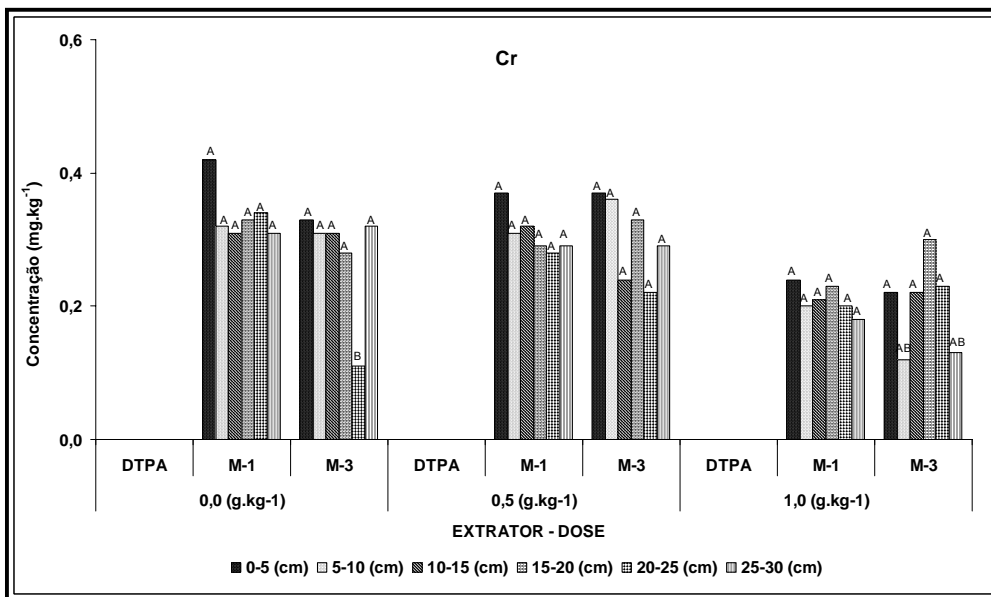


Figura 5.20: Concentração Biodisponível do Cr solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

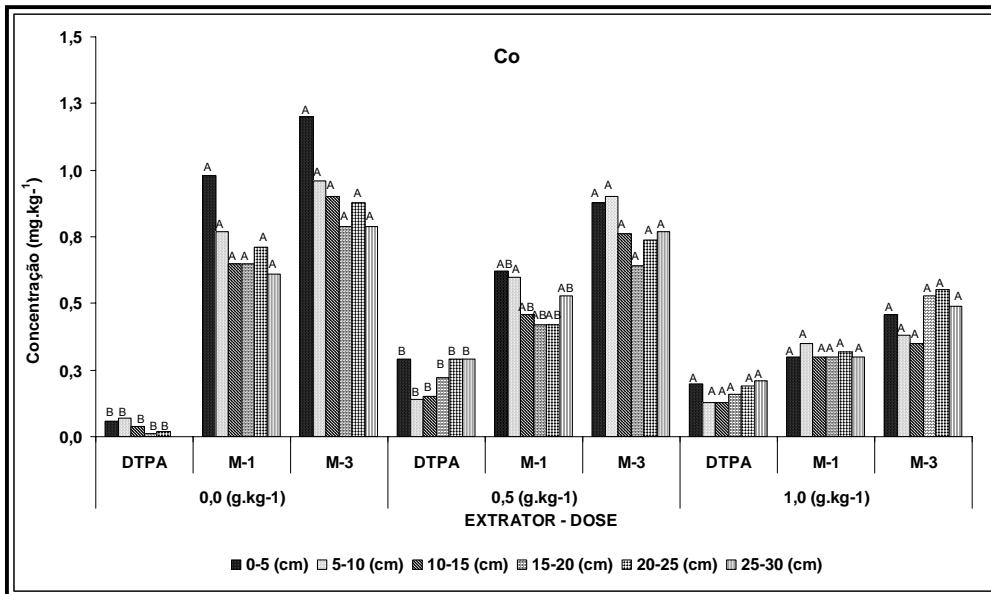


Figura 5.21: Concentração Biodisponível do Co solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

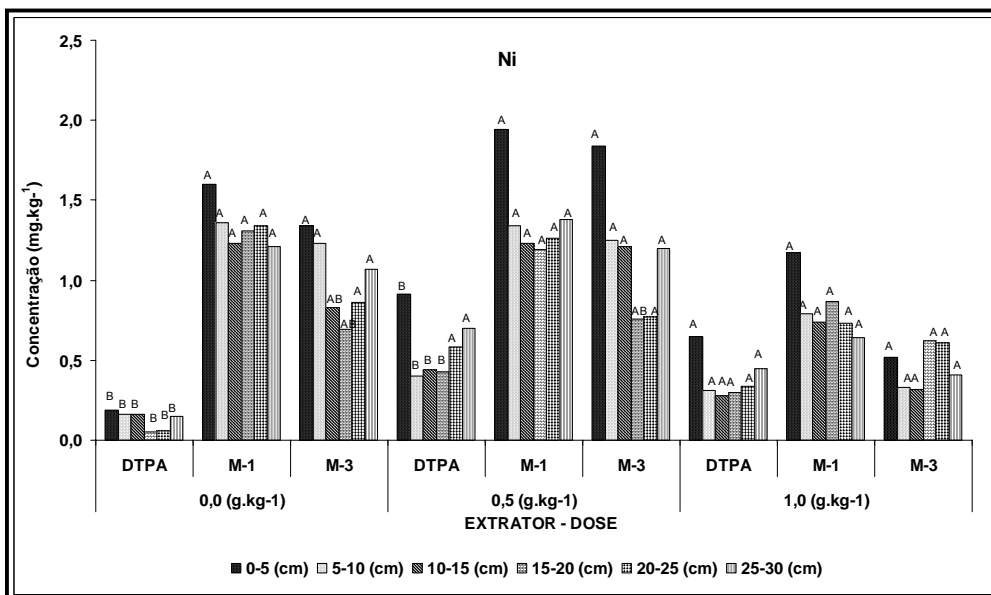


Figura 5.22: Concentração Biodisponível do Ni solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

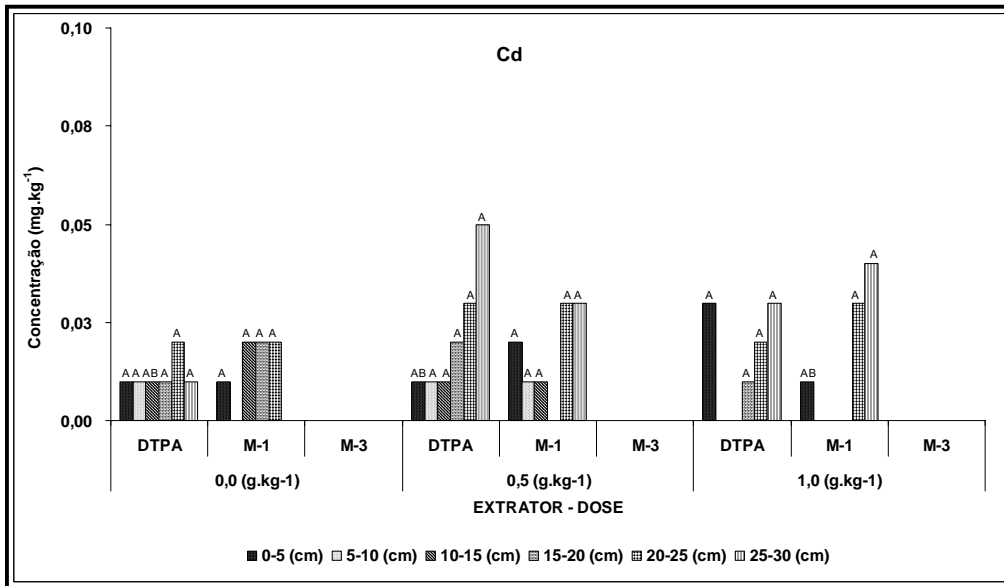


Figura 5.23: Concentração Biodisponível do Cd solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

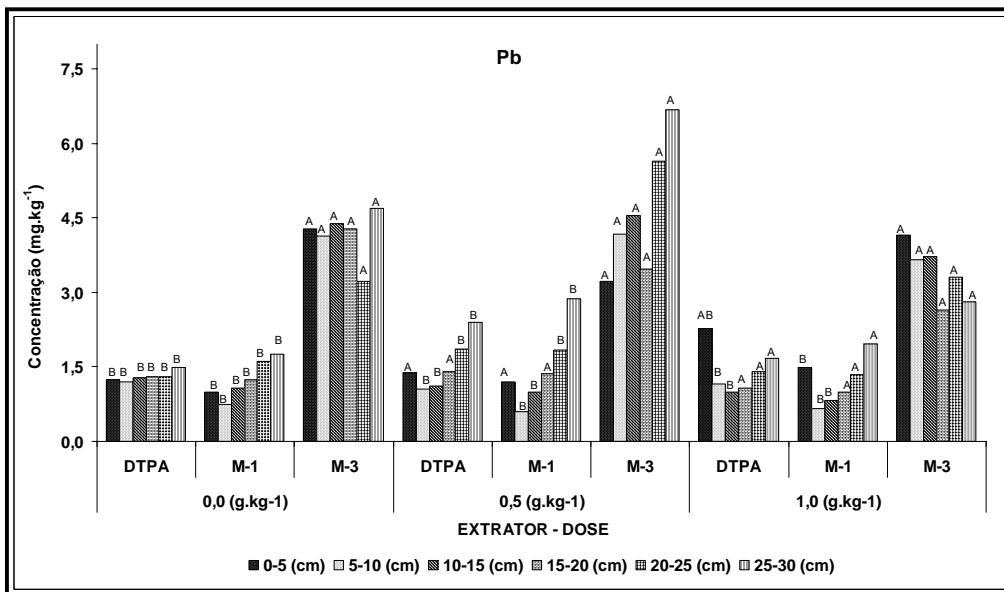


Figura 5.24: Concentração Biodisponível do Pb solubilizados nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

5.5. METAIS PSEUDO-TOTAIS

Os metais pesados de interesse ambiental nesta pesquisa (Cu, Mn, Zn, Cr, Co, Ni, Cd e Pb) das amostras pertencentes ao solo original do *site* contaminado, foram determinados pelos métodos Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 modificado, visando o conhecimento dos seus novos teores pseudo-totais, sendo que desta vez foi utilizado nestes solos diferentes doses do agente quelante EDTA.

A tabela 5.9 mostra a análise de variância dos teores pseudo-totais dos metais pesados de interesse após a aplicação das doses do quelante EDTA. De acordo com esta tabela, o efeito das doses do EDTA nas concentrações pseudo-totais dos metais pesados de interesse foram altamente significativos para todos os elementos (com exceção do Co e do Ni). Já quando o fator de variação foi a profundidade, com a exceção do Pb, todos os elementos não tiveram significância, mostrando assim, que este parâmetro não foi influenciado pela aplicação do quelante. Já os extratores foram altamente significativos em todos metais (exceção para o Cu), mostrando assim diferenças na capacidade de recuperação desses metais pelos mesmos. Com relação às interações, somente no Pb foram acusados efeitos das mesmas. Praticamente não ocorreu nenhuma interação significativa para o restante dos metais.

Embora o Pb seja um dos metais com menor mobilidade no solo (ALLOWAY, 1990), a adição de EDTA aumentou a sua movimentação vertical. PEREIRA (2005), avaliando o desempenho de algumas culturas agrícolas em solos contaminados por Pb na presença e ausência de EDTA (0,0 e 0,5 g.kg⁻¹), observaram que os metais que possuem afinidade com o complexante EDTA (Pb, Al e Fe) tiveram suas concentrações, na solução do solo, alteradas pela presença do EDTA, influenciando a absorção destes elementos pela planta. Este fato possui grande importância para os solos brasileiros que apresentam altos teores de ferro e alumínio. O autor observou que na presença do quelante EDTA, mais de 90% do total das formas de Pb e Fe foram complexados. Segundo BACCAN *et al.* (2001), dentre os metais presentes no solo, o Fe e o Pb são os que apresentam maiores constantes de formação para complexação com o íon EDTA⁻⁴. Portanto, a eficiência do quelante em formar complexos com o Pb pode ser reduzida na presença de outros elementos que também possuem afinidade por ele, tais como: Fe²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Co²⁺ (GEEBELEN *et al.* 2002). Quando o Pb encontra-se em menor concentração no solo, a formação do complexo FeEDTA⁻ será favorecida em relação ao complexo PbEDTA⁻². Em altas concentrações de Pb no solo, o inverso poderá ocorrer. Portanto,

dependendo da concentração em que se encontram, podem competir entre si para a formação de complexos com EDTA⁴.

Tabela 5.9: Análise de variância dos teores pseudo-totais dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com 6 diferentes profundidades (0-5; 5-10; 10-15; 15-20; 20-25e 25-30 cm) e 3 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 modificado).

Teores Pseudo-Totais									
FV	GL	Cu	Mn	Zn	Cr	Co	Ni	Cd	Pb
(mg.kg ⁻¹)									
Dose	2	**	**	**	**	n.s	n.s	**	**
Profundidade	5	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
Extrator	2	n.s	**	**	**	**	**	**	**
Dose*Profundidade	10	n.s	**	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
Dose*Extrator	4	n.s	n.s	n.s	**	n.s	*	**	*
Profundidade*Extrator	10	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
Dose*Profundidade*Extrator	20	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	n.s	**
C.V. (%)		32,02	11,65	17,55	10,88	85,07	39,17	14,58	5,94

* Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

A tabela 5.10 mostra as médias dos teores pseudo-totais dos metais pesados nesta pesquisa utilizando diferentes doses de EDTA e diferentes extratores químicos. A aplicação das doses do quelante EDTA em relação aos teores pseudo-totais , praticamente só foi diferenciado estatisticamente pelo teste de médias para os elementos Cr e Cd nas maiores doses utilizadas (1,0 g.kg⁻¹), não tendo praticamente nenhuma diferença em relação aos extratores utilizados em relação as doses de EDTA. Já visando as recuperações dos metais pelos diferentes extratores, a água régia foi o extrator que mais recuperou praticamente todos os metais, com exceção de Ni e Pb, que foram mais recuperados pelas metodologias EPA 3051 e EPA 3051-Modificado.

Tabela 5.10: Médias dos teores pseudo-totais dos metais pesados de interesse ambiental nos tratamentos de 3 níveis de EDTA, com 7 diferentes profundidades e 3 diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 modificado).

METAIS	EDTA (g.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)		
		ÁGUA RÉGIA	EPA 3051	EPA 3051 MOD
Cu ^{n.s}	0,0	29,37 Bb	37,68 Aa	31,10 Aab
	0,5	38,02 Aa	39,96 Aa	37,54 Aa
	1,0	25,72 Ba	27,63 Ba	23,93 Ba
	\bar{X}	31,04 a	35,09 a	30,85 a
Mn ^{n.s}	0,0	145,33 Aa	108,50 Ab	102,03 Ab
	0,5	137,44 Aa	104,91 ABb	97,44 ABb
	1,0	135,16 Aa	97,07 Bb	89,23 Bb
	\bar{X}	139,31 a	103,49 b	96,23 c
Zn ^{n.s}	0,0	60,59 Ba	42,58 bA	42,92 Ab
	0,5	67,86 Aa	41,84 bA	43,19 Ab
	1,0	57,17 Ba	37,89 bA	37,06 Ab
	\bar{X}	61,87 a	40,77 b	41,06 b
Cr ^{**}	0,0	28,50 Ba	22,90 bC	24,54 Cb
	0,5	33,84 Aa	25,93 bB	25,25 ABb
	1,0	36,10 Aa	29,66 bA	27,77 Ab
	\bar{X}	32,81 a	26,16 b	26,19 b
Co ^{n.s}	0,0	3,48 Aa	1,96 Aa	1,83 Aa
	0,5	3,42 Aa	3,17 Aa	1,84 Aa
	1,0	2,48 Aab	3,32 Aa	1,34 Ab
	\bar{X}	3,12 a	2,82 a	1,67 b
Ni [*]	0,0	10,43 Ab	16,37 Aa	11,08 Ab
	0,5	10,60 Ab	14,59 ABa	11,30 Aab
	1,0	13,30 Ab	12,07 Ba	9,99 Aa
	\bar{X}	11,44 b	14,34 a	10,79 b
Cd ^{**}	0,0	3,33 Ba	1,75 Cc	2,48 Bb
	0,5	3,34 Ba	2,15 Bc	2,66 ABb
	1,0	3,98 Aa	2,87 Ab	2,97 Ab
	\bar{X}	3,55 a	2,26 c	2,70 a
Pb [*]	0,0	18,41 Ab	21,94 Aa	21,50 Aa
	0,5	18,83 Ab	21,13 Aa	22,07 Aa
	1,0	17,38 Ab	19,80 Aa	20,72 Aa
	\bar{X}	18,22 b	20,81 a	21,24 a

Médias seguidas por mesma letra nas linhas não diferem entre si, pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade. Letras Maiúsculas contrastam doses e minúsculas contrastam os diferentes extratores.

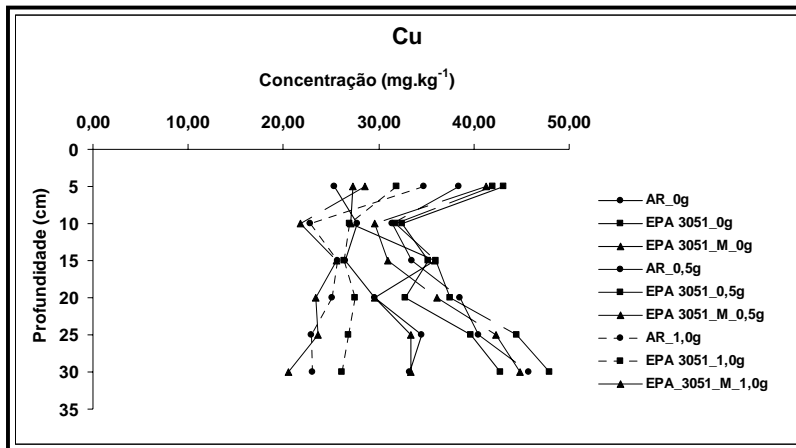


Figura 5.25: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cu nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

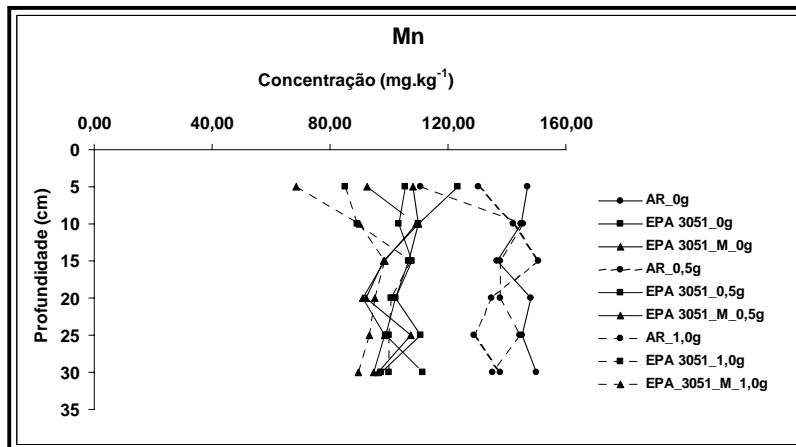


Figura 5.26: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Mn nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

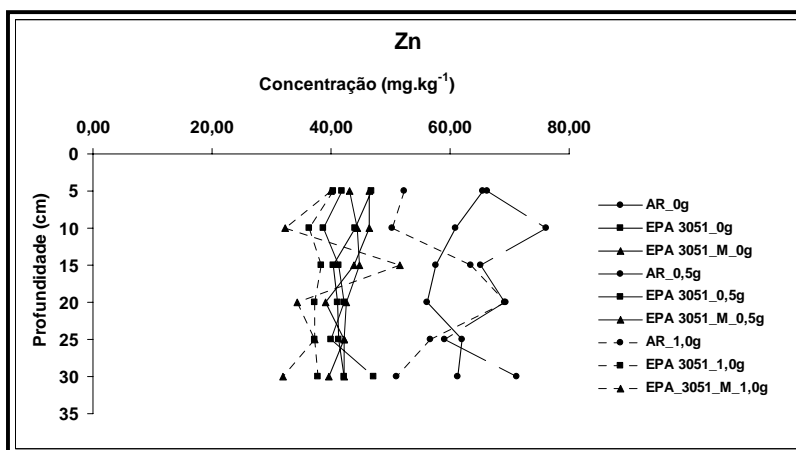


Figura 5.27: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Zn nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

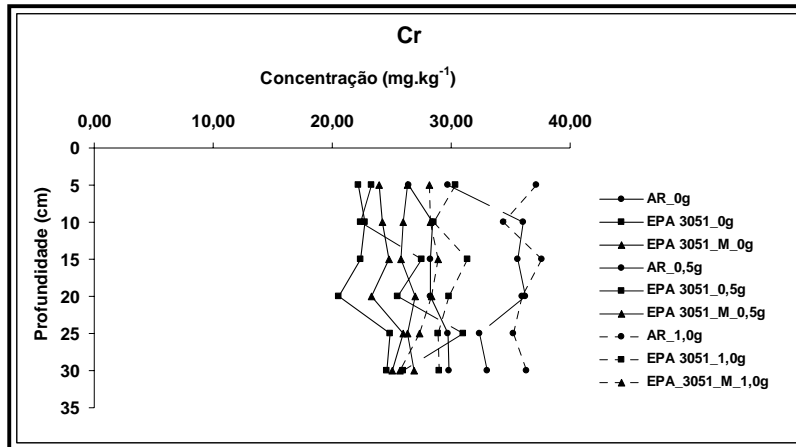


Figura 5.28: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cr nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

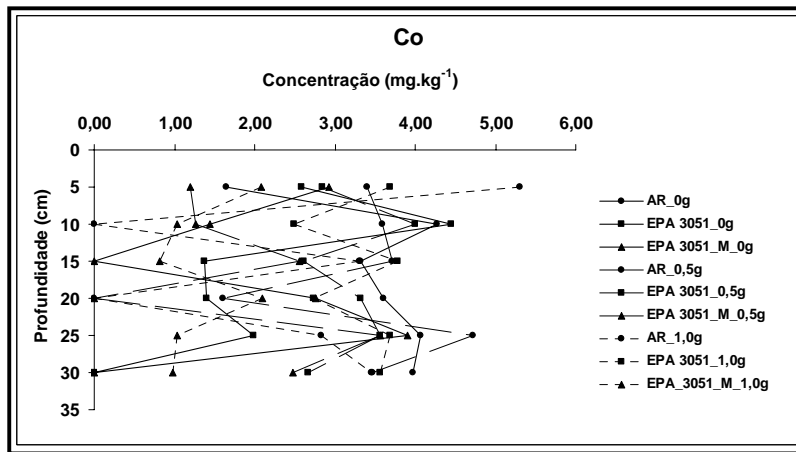


Figura 5.29: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Co nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

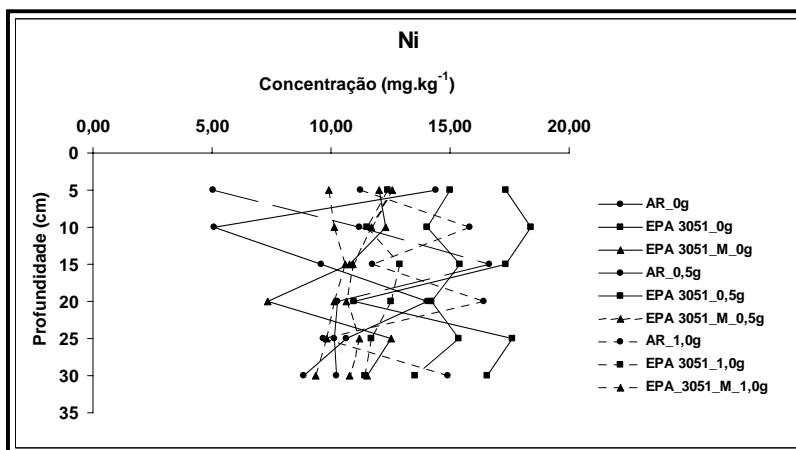


Figura 5.30: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Ni nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

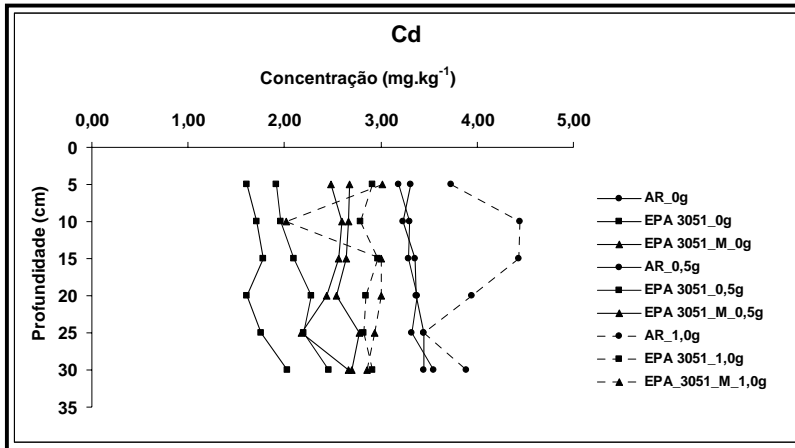


Figura 5.31: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Cd nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

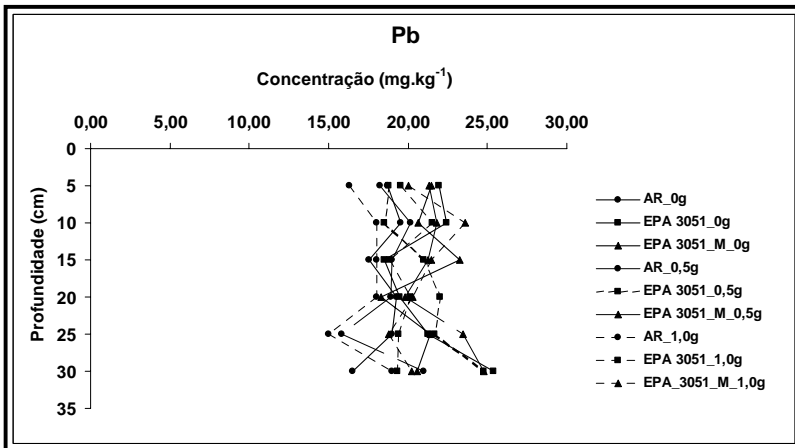


Figura 5.32: Distribuição em profundidade da concentração pseudo-total do Pb nos solos das colunas por aplicação de diferentes doses de EDTA e diferentes extratores.

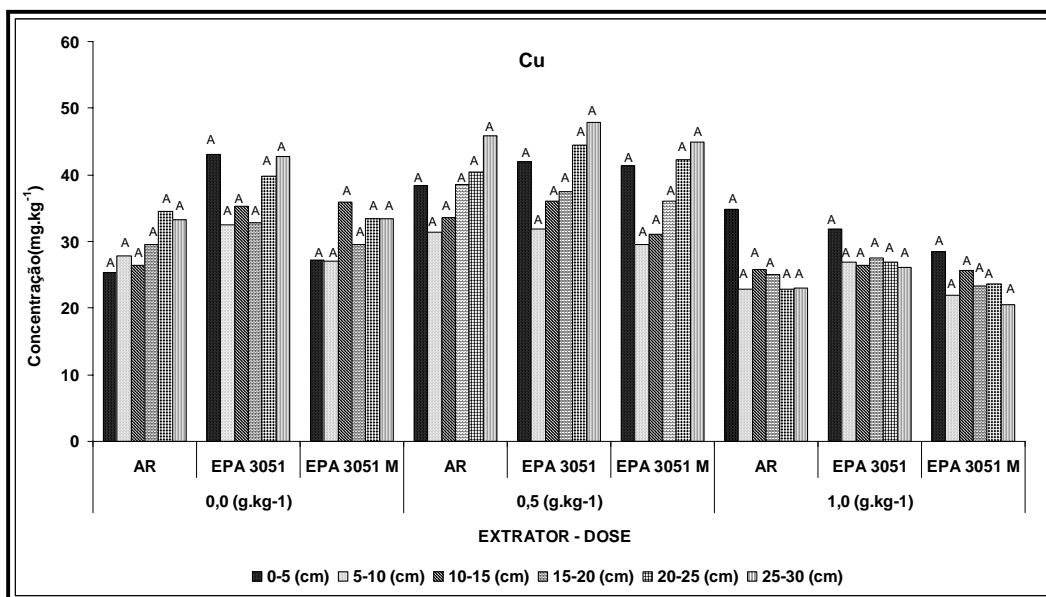


Figura 5.33: Concentração pseudo-total do Cu nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

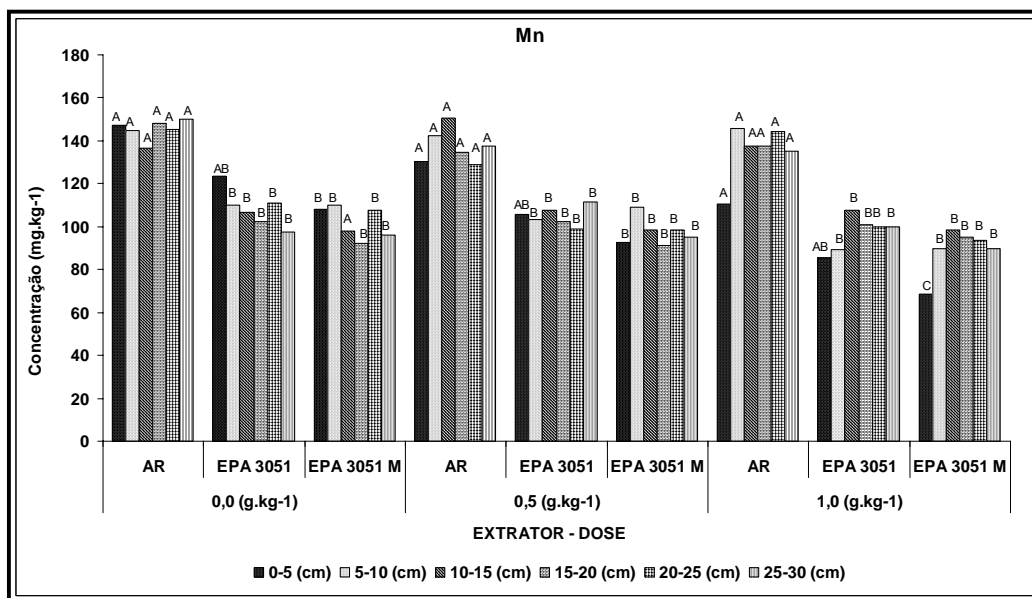


Figura 5.34: Concentração pseudo-total do Mn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

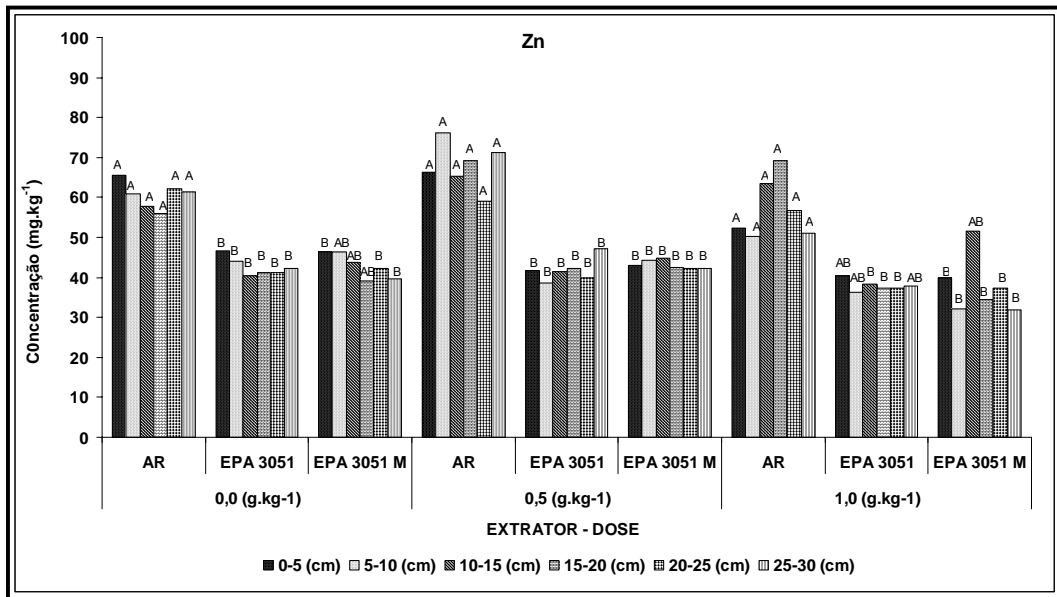


Figura 5.35: Concentração pseudo-total do Zn nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

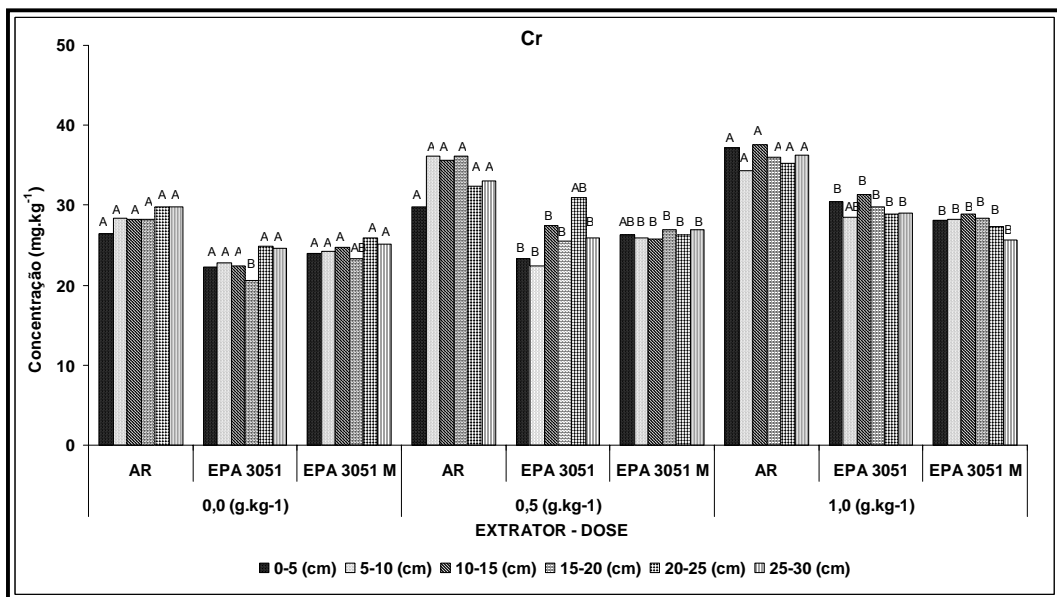


Figura 5.36: Concentração pseudo-total do Cr nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

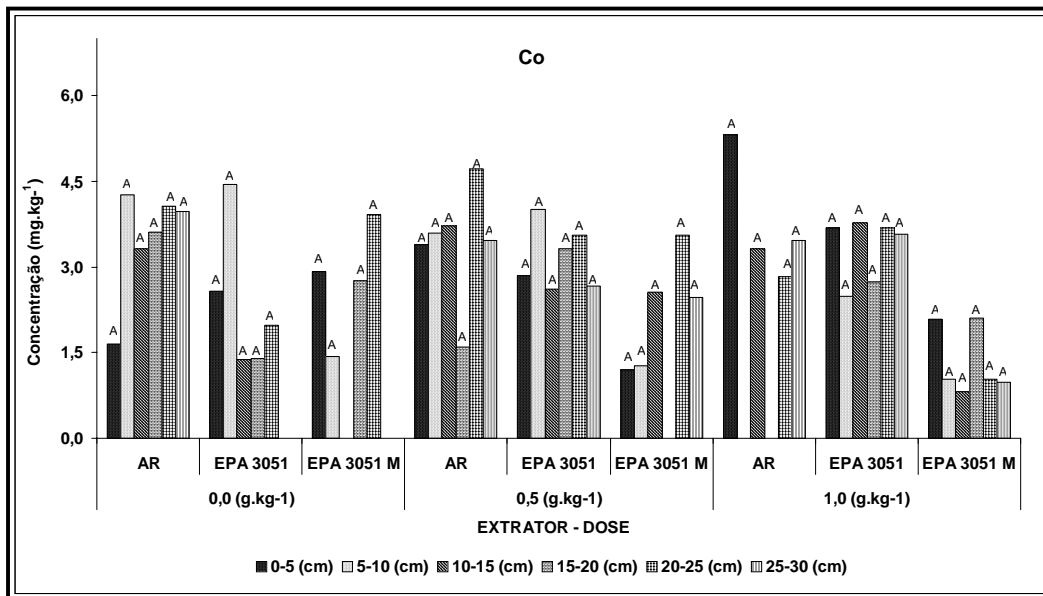


Figura 5.37: Concentração pseudo-total do Co nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

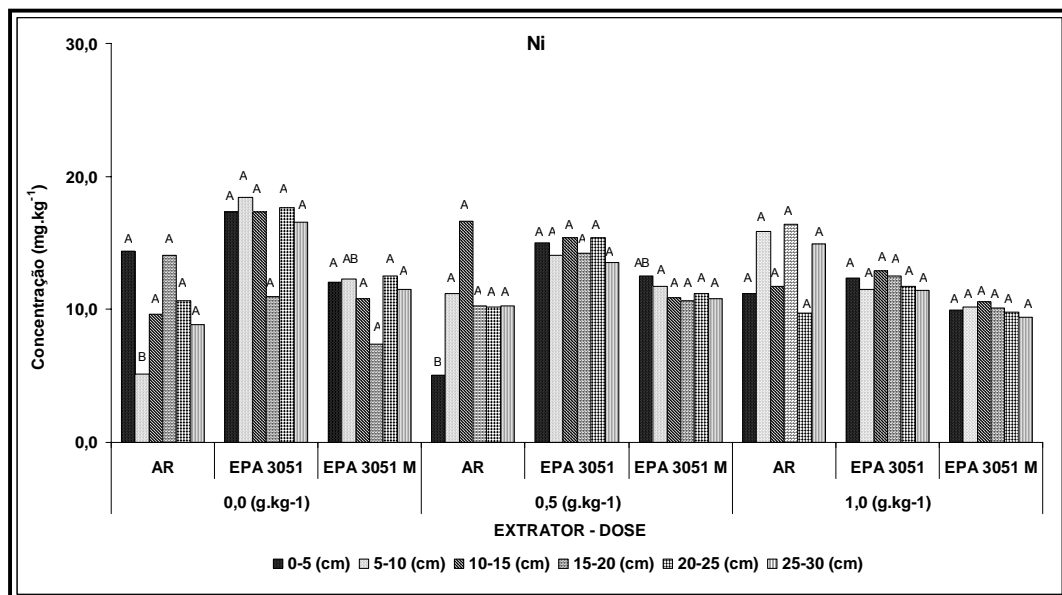


Figura 5.38: Concentração pseudo-total do Ni nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

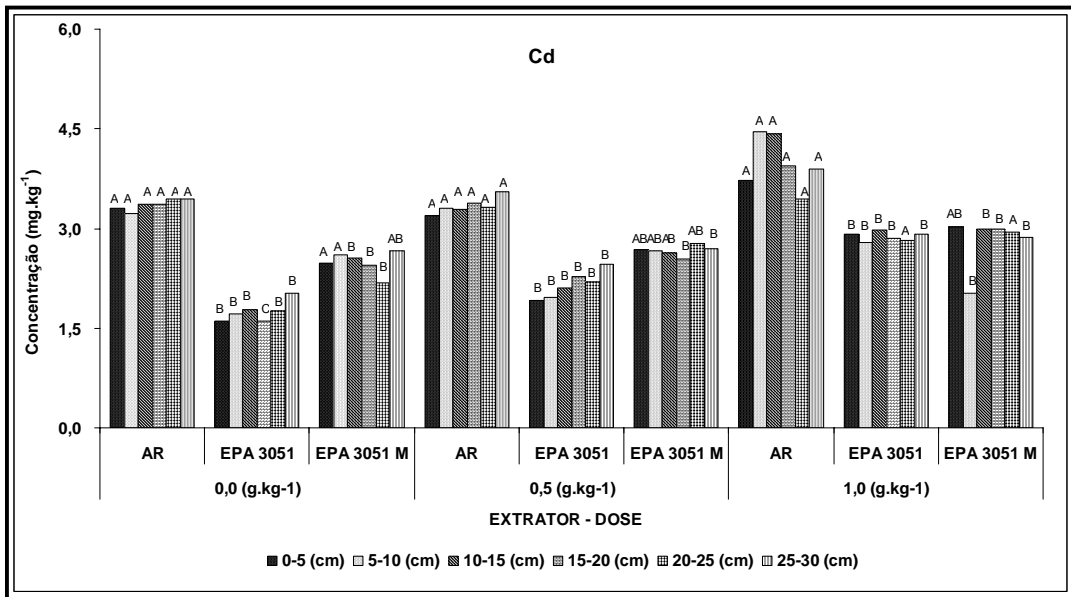


Figura 5.39: Concentração pseudo-total do Cd nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

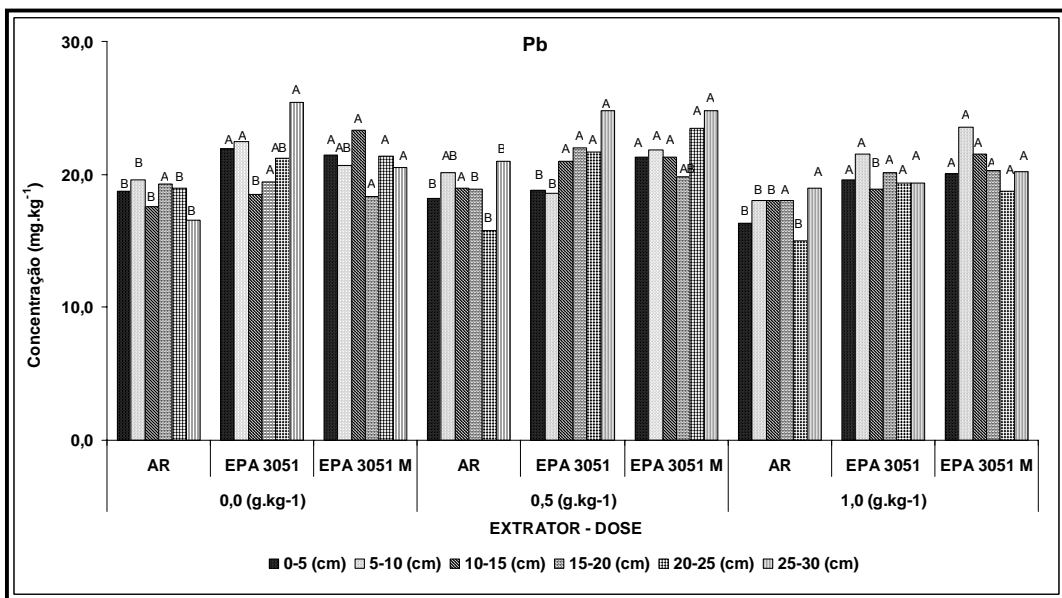


Figura 5.40: Concentração pseudo-total do Pb nos solos por aplicação de diferentes doses de EDTA (0,0; 0,5 e 1,0 g kg⁻¹), com diferentes extratores (Água Régia, EPA 3051 e EPA 3051 M) e com diferentes profundidades. Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si, pelo teste Tukey com 95% de probabilidade. As letras comparam as mesmas profundidades nas mesmas doses e nos diferentes extratores.

Um fato importante a ser comentado é que nas tabelas 5.7 e 5.10, as mesmas apresentam os contrastes de médias pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade para as doses do quelante EDTA utilizadas na experimentação. Este procedimento foi adotado, em razão do número de tratamento com doses serem somente três (0,0; 0,5 e 1,0 g.kg⁻¹). Como esse tratamento é quantitativo, o correto seria o uso da regressão na análise de variância, já que a mesma tal qual é feita usualmente, pressupõe a interdependência dos diversos tratamentos utilizados. Quando esta hipótese não se verifica, a análises de variância deve refletir a dependência entre os tratamentos, sob pena de não ser válida. Assim acontece no nosso caso em que os tratamentos são quantitativos (doses crescentes de aplicação do quelante EDTA) com mais de dois níveis, e se justifica a existência de uma correspondência funcional (chamada equação de regressão) que ligue os valores dos tratamentos (X) aos dados analisados (Y). Muitos pesquisadores e estudiosos, muitas vezes não aceitam o uso da regressão na análise de variância quando o experimento apresenta apenas três níveis (embora seja correto o uso da regressão acima de dois níveis), por entenderem que com poucos pontos, os coeficientes de correlações (R^2) tendam a serem altos, próximos a 100%. Na verdade o parâmetro mais importante da análise de regressão não é o R^2 e sim os níveis de significância encontrados. Segundo GOMES (1990), quando temos duas variáveis X e Y, das quais X é fixada com grande exatidão, a teoria da regressão é aplicada sem restrições e deve ser preterida.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

FITORREMEDIÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLO INDUZIDO POR AGENTE QUELANTE UTILIZANDO O CAPIM VETIVER [*Vetiveria zizanioides* (L.)]

6.1. DESCRIÇÃO E OBJETIVOS

O presente capítulo tem por finalidade apresentar os resultados referentes ao experimento em casa-de-vegetação realizado na Embrapa Solos no período de 05/03/2008 à 26/01/2009, visando analisar o potencial fitorremediador do capim vetiver cultivado em um Latossolo Vermelho-Amarelo contaminado com metais pesados (Pb, Ni, Cd e Zn) em 5 níveis de contaminações (tanto em sistema monoelementar como em sistema multielementar), na presença ou ausência de agente quelante EDTA e a disponibilidade desses metais para esta espécie usando diferentes extratores químicos (Mehlich-1; Mehlich-3; EPA 3051, EPA 3051-Modificado e Água Régia).

O uso da fitorremediação em condições brasileiras precisa ser intensificado. Existe muita necessidade de estudos que avaliem a tolerância de espécies, aos níveis crescentes de contaminação com metais pesados, adaptados aos nossos solos e as nossas condições ambientais sobre a influência do agente quelante EDTA.

Inicialmente são apresentados os resultados e discussões dos parâmetros relacionados ao solo e posteriormente dos parâmetros relacionados à planta. Para a realização deste experimento, a metodologia e planejamento experimental foi dividida em 4 etapas: 1) Caracterização física e química do solo original utilizado no experimento antes e depois da calagem; 2) Determinação dos metais pesados de interesse no solo

experimental após a contaminação artificial do solo e após a aplicação de EDTA; 3) Determinação dos metais pesados de interesse no solo com diferentes extratores químicos (tanto em sistema monoelementar, como em sistema multielementar) na presença e ausência do EDTA depois da coleta vegetal; e, 4) Análises química da composição vegetal (tanto no sistema radicular, como na parte aérea).

6.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DO SOLO ORIGINAL E APÓS A REALIZAÇÃO DA CALAGEM

De uma maneira geral, o solo utilizado na experimentação (por se tratar de um solo naturalmente pobre em fertilidade), apresentou valores baixos e/ou muito baixos dos principais elementos químicos considerados como essenciais para as plantas. Dentre os mais de 100 elementos químicos existentes na natureza, apenas 16 são considerados como essenciais para a nutrição vegetal. De acordo com a quantidade que a planta absorve do meio ambiente, esses elementos são classificados como macronutrientes ou micronutrientes, não havendo diferenças quanto a importância do elemento para o metabolismo vegetal e para a produtividade das culturas. Os macronutrientes essenciais para as plantas são: C, H, O, N, P, K, Ca, Mg e S e os micronutrientes essenciais são: Fe, Cu, Mn, Zn, Cl, B e Mo. O Ni costumava ser classificado como não essencial ou tóxico para as plantas. Entretanto, os clássicos trabalhos que estudaram a desordem fisiológica conhecida como “orelha de rato” em pecã (*Carya illinoensis*) que afetou os pomares no sudeste da Costa do Golfo e das Planícies Costeiras dos Estados Unidos (WOOD *et al.*, 2004), mostraram que o Ni satisfaz o critério indireto de essencialidade proposto por Arnon e Stout em 1939 (MALAVOLTA & MORAES, 2007), e que também preenche o critério direto, já que a uréase é uma metaloenzima ubíqua contendo Ni. Desta forma, DIXON *et al.*, 1975; ESKEW *et al.*, 1984 e BROWN *et al.*, 1987 citados por MALAVOLTA & MORAES, 2007, colocaram-no na lista de micronutrientes.

Como a maioria dos macros e micros nutrientes apresentam uma faixa de valores de pH no solo em que se encontram em condições mais favoráveis (geralmente entre 5,5 e 6,5) para disponibilidade às plantas, torna-se necessário (em solos com acidez fora desta faixa) elevar o pH do mesmo, visando à melhoria das absorções desses elementos pelas plantas. Além do mais, solos com pH muito ácido (como esse Latossolo utilizado na experimentação) propiciam uma deficiência natural do P e alta fixação do P aplicado via

fertilizantes, já que os íons fosfato se combinam com o ferro e alumínio, formando compostos de baixa solubilidade e, portanto, indisponíveis às plantas; também apresentam baixos teores de Ca e Mg; toxidez por alumínio; e boa disponibilidade dos micronutrientes (Fe, Cu, Mn e Zn), e dependendo da disponibilidade de Fe e Mn, essa disponibilidade pode aumentar tanto que pode atingir níveis excessivos e produzir fitotoxidez destes elementos, e, com exceção do Mo, cuja disponibilidade diminui com a redução do pH; apresentam maior disponibilidade dos metais pesados indesejáveis; baixa CTC efetiva (alta lixiviação de cátions); baixa saturação por bases (V%); aumento da saturação por Al; e finalmente, em condições de extrema acidez (valores de pH muito baixos e altos teores de Al trocável), pode ocorrer limitação na decomposição da matéria orgânica e o solo, e a longo prazo, acumula matéria orgânica. É o que acontece, por exemplo, nos solos chamados Latossolos Húmicos. Desta maneira, como o Latossolo utilizado nos vasos apresentava uma acidez elevada, foi realizado uma calagem (detalhes na seção 3.4.1 do Capítulo 3), e com esse procedimento, se elevou os valores de pH para a faixa considerada mais adequada para a maioria dos nutrientes vegetais, bem como elevou os teores de Ca e Mg e conseqüentemente, o valor relativo de saturação por bases (V%) mudando a proporção de cátions básicos trocáveis em relação à capacidade de troca catiônica determinada a pH 7,0, deixando-o desta maneira com a saturação por bases maior do que 50% (Eutrófico).

No solo original, os teores de metais pesados de interesse neste estudo (Pb, Ni, Cd e Zn), ficaram abaixo dos valores de referência de qualidade da lista dos valores orientadores para solo da CETESB (2001).

6.3. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO APÓS A CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS DE INTERESSE E APÓS A APLICAÇÃO DO QUELANTE EDTA

De acordo com a tabela 6.1 e as figuras 6.1 a 6.8 que apresentam as análises de regressão, bem como as equações das retas das concentrações dos metais pesados de interesse nesta pesquisa por diferentes extratores químicos no solo utilizado na experimentação após a contaminação artificial desses metais, comparando-os com o tempo posterior a aplicação do quelante EDTA nas unidades experimentais, pode-se observar que de uma maneira geral para todos os metais pesados estudados, mostrou-se

que a aplicação do quelante aumentou a biodisponibilidade dos mesmos em relação as concentrações estabelecidas após a contaminação do solo.

Para o cádmio, após a contaminação do solo, o mesmo apresentou maiores recuperações biodisponíveis (tanto nos tratamentos isolados como no mix, analisados separadamente), na seguinte seqüência: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA. Quando se compara globalmente todos os tratamentos conjuntamente (análise conjunta), se obteve a seguinte seqüência: Mehlich-1_{mix} > Mehlich-3_{mix} > Mehlich-1_{iso} > Mehlich-3_{iso} > DTPA_{mix} > DTPA_{iso}. Desta maneira, observa-se que para o Cd, os extratores foram mais eficientes quando o metal se apresentava na solução do solo em sistema competitivo com os demais metais pesados de interesse nesta pesquisa. Já na análise de recuperação do metal Cd após a aplicação do EDTA, há uma virada da eficiência dos extratores Mehlich-1 e Mehlich-3. Na análise do elemento isolado, bem como no mix, têm-se a seguinte seqüência: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA e, quando se cruza os elemento isolado e no mix, desta vez se obteve a seguinte seqüência: Mehlich-3_{mix} > Mehlich-3_{iso} > Mehlich-1_{iso} > Mehlich-1_{mix} > DTPA_{mix} > DTPA_{iso}. De uma maneira geral, na análise da biodisponibilidade do Cd, depois da contaminação do solo e depois da aplicação do EDTA, o mesmo se mostrou mais biodisponível quando se encontrava em sistema competitivo (multielementar), e a aplicação do EDTA promoveu um aumento, tanto no sistema monoelementar como no multielementar aumentos significativos das concentrações biodisponíveis às plantas, principalmente nas doses mais elevadas do metal.

Em relação a recuperação pseudo-total do Cd depois da contaminação, observa-se que tanto o elemento isolado como em mix, têm-se a seguinte ordem seqüencial: Água Régia > EPA 3051-M = EPA 3051. Quando o Cd é analisado no conjunto (isolado e mix), têm-se a seguinte seqüência: Água Régia_{iso} > EPA 3051_{iso} > EPA 3051-M_{iso} > EPA 3051-M_{mix} > Água Régia_{mix} > EPA 3051_{mix}. Após a aplicação do EDTA, o Cd pseudo-total as seqüências se apresentam da seguinte maneira: (Cd monoelementar) Água Régia > EPA 3051-M = EPA 3051; (Cd multielementar) Água Régia = EPA 3051-M > EPA 3051. Quando se compara conjuntamente (monoelementar e multielementar), tem-se esta seqüência: Água Régia_{iso} > EPA 3051_{iso} > EPA 3051-M_{iso} > Água Régia_{mix} = EPA 3051-M_{mix} > EPA 3051_{mix}. A aplicação do EDTA, pouco influenciou nas concentrações pseudo-totais do Cd, só ocorrendo em algumas análises uma pouca diminuição na sua concentração, devido ao aumento dos teores biodisponíveis do mesmo.

De uma maneira geral, independente do extrator utilizado, observa-se que os teores pseudo-totais de Cd não aumentou ou diminuiu com a aplicação do quelante EDTA no sistema monoelementar, nem no sistema multielementar. Já em relação a biodisponibilidade do Cd em solução, houve um grande acréscimo em praticamente todas as doses quando o elemento se encontrava na forma de contaminação isolada. Já quando o Cd estava na forma de contaminação multielementar, não houve praticamente aumento de sua concentração na solução do solo quando da aplicação do EDTA. CUNHA, *et al.*, (2008), analisaram um Argissolo Vermelho-amarelo que recebeu doses crescentes de Cd (0, 1, 3, 5, 10, e 20 mg.kg⁻¹) com e sem uma dose de calcário necessária para a elevação do pH a 6,0, também observaram que a recuperação da biodisponibilidade de Cd em sistema monoelementar pelos extratores ácidos (Mehlich-1 e Mehlich-3) foi maior do que pelos agentes quelantes (DTPA e EDTA), independentemente da calagem. Também observaram que o efeito da calagem em relação a diferença em magnitude do Cd disponível em tratamento com ou sem calagem não foi tão grande quando comparada ao Zn. Segundo LINDSAY (1979), para o Pb, Cu e Zn, decréscimos de uma unidade de pH (na faixa de 4,0 a 8,0) provocam aumento de 100 vezes em suas atividades, ao passo, que a atividade do Cd é pouco influenciada pelo pH, para valores de pH inferiores a 8,0. Ainda neste trabalho, foram encontrados correlações altamente significativas ($p < 0,01$) entre os teores de Cd e Zn nas plantas de milho e os obtidos pelos diferentes extratores, o que indicam a eficiência semelhante dos métodos químicos de extração em avaliar a disponibilidade de Cd e de Zn para as plantas em solos contaminados.

Quando analisado as recuperações biodisponíveis em relação ao Ni, esse íon apresentou quando o sistema foi contaminado apenas pelo elemento isolado, a seguinte seqüência: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA, e quando a contaminação foi competitiva com os outros metais, essa seqüência dos extratores ácidos se inverteu: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA (o mesmo fenômeno observado para o Cd). Quando se compara globalmente todos os tratamentos no conjunto, se obteve a seguinte seqüência: Mehlich-1_{mix} > Mehlich-3_{mix} > Mehlich-3_{iso} > Mehlich-1_{iso} > DTPA_{iso} > DTPA_{mix}. Observa-se que em relação ao Cd, o Ni praticamente só inverteu a eficiência dos extratores ácidos. Já na análise de recuperação do metal Ni após a aplicação do EDTA, a mesma eficiência dos extratores são observadas: Mehlich-3 e Mehlich-1 > DTPA (tanto no sistema monoelementar, como no sistema multielementar). Quando se comparam os elementos isolados com o mix, se obteve a seguinte seqüência, que praticamente mantém a

encontrada depois da contaminação: Mehlich-3_{mix} > Mehlich-3_{iso} > Mehlich-1_{iso} > Mehlich-1_{mix} > DTPA_{iso} > DTPA_{mix}. Em relação a recuperação pseudo-total do Ni depois da contaminação, observa-se que tanto o elemento isolado como em mix, têm-se a seguinte ordem seqüencial: EPA 3051-M > Água Régia = EPA 3051. Quando o Ni é analisado no conjunto (isolado e mix), têm-se a seguinte seqüência: EPA 3051-M_{iso} > EPA 3051-M_{mix} > EPA 3051_{iso} = Água Régia_{iso} > EPA 3051_{mix} = Água Régia_{mix}. Após a aplicação do EDTA, o Ni pseudo-total as seqüências se apresentam da seguinte maneira: (Ni monoelementar e multielementar) EPA 3051 > Água Régia > EPA 3051-M. Quando se compara conjuntamente (monoelementar e multielementar), tem-se esta seqüência: EPA 3051-M_{iso} > Água Régia_{iso} > EPA 3051-M_{iso} > EPA 3051_{mix} > Água Régia_{mix} > EPA 3051-M_{mix}.

De uma maneira geral, o níquel (como era de se esperar), apresenta os teores pseudo-totais maior quando em sistema monoelementar do que no sistema multielementar, já que o efeito competitivo pelo sítios ativos de adsorção da matriz do solo são minorados quando da ausência de outros cátions metálicos com a mesma valência na disputa dos mesmos. Já em relação aos teores biodisponíveis, a tendência se inverte (também como era de se esperar), pois como no sistema competitivo o íon Ni²⁺ compete com os outros cátions e muitas vezes não consegue estabelecer o fenômeno da adsorção, fica mais disponível em solução. Este fato foi observado tanto depois da contaminação do solo, como também depois da aplicação do EDTA. Em todos os extratores, tanto nos biodisponíveis, como nos pseudo-totais, a aplicação do quelante EDTA aumentou em muito as concentrações do Ni, tanto no sistema monoelementar, como no sistema multielementar.

Observa-se na tabela 3.1, que o níquel é o metal percentualmente menos adsorvidos na matriz do solo em relação aos outros metais estudados, principalmente quando em sistema competitivo, sem a aplicação do agente quelante. GOMES *et al.*, 2001, avaliaram a seqüência de seletividade e a adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni, Cr e Pb em diversos solos brasileiros altamente intemperizados e concluíram duas seqüências mais comuns de seletividade: Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni e Pb > Cr > Cu > Cd > Ni > Zn. No geral, Cr, Pb e Cu foram os cátions metálicos retidos com maior força, ao passo que Cd, Ni e Zn foram os menos influenciados pela competição. FONTES & GOMES (2003), avaliaram a adsorção competitiva de Cr, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb em solos mais representativos do Brasil (Latosolos, Argissolos e Nitossolos) após a remoção da matéria orgânica (como no caso do solo estudado nesta experimentação), e observaram que os metais com o maior efeito competitivo foram Cr, Cu e Pb. Sem a remoção da

matéria orgânica, no entanto, o Ni foi sempre o metal menos retido pelos solos, evidenciando assim sua baixa afinidade por esse atributo do solo.

Com relação ao Zn, as recuperações biodisponíveis depois da contaminação do solo mostram, tanto no sistema monoelementar, como no multielementar a seguinte seqüência: Mehlich-1 > Mehlich-3 > DTPA. Após a aplicação do EDTA, os quelantes ácidos se invertem: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA. Quando se comparam os elementos isolados com o mix, se obteve a seguinte seqüência,: Mehlich-1_{mix} > Mehlich-3_{mix} > Mehlich-1_{iso} > Mehlich-3_{iso} > DTPA_{mix} > DTPA_{iso}. Após a aplicação do EDTA, têm-se a seguinte seqüência: Mehlich-3_{mix} > Mehlich-1_{mix} > Mehlich-3_{iso} > Mehlich-1_{iso} > DTPA_{mix} > DTPA_{iso}. Em relação a recuperação pseudo-total do Zn depois da contaminação, observa-se que tanto o elemento isolado como em mix, têm-se a seguinte ordem seqüencial: Água Régia > EPA 3051 = EPA 3051-M. Quando o Zn é analisado no conjunto (isolado e mix), têm-se a seguinte seqüência: Água Régia_{iso} > Água Régia_{mix} > EPA 3051_{iso} > EPA 3051-M_{iso} > EPA 3051_{mix} > EPA 3051-M_{mix}. Após a aplicação do EDTA, o Zn pseudo-total as seqüências se apresentam da seguinte maneira: (Zn monoelementar e multielementar) Água Régia > EPA 3051 > EPA 3051-M. Quando se compara conjuntamente (monoelementar e multielementar), tem-se esta seqüência: Água Régia_{iso} > Água Régia_{mix} > EPA 3051-M_{mix} = EPA 3051_{iso} > EPA 3051-M_{iso} > EPA 3051_{mix}.

Independente do período após a contaminação ou após a aplicação do EDTA, as concentrações biodisponíveis e pseudo-totais do zinco apresentaram concentrações parecidas, tanto no sistema monoelementar, como no sistema multielementar, prevalecendo uma leve concentração maior quando em sistema monoelementar. Nos dois sistemas, a aplicação do EDTA favoreceu o aumento da biodisponibilidade do íons tanto em solução, como nos teores pseudo-totais na matriz do solo.

Muitos estudos sobre a adsorção e retenção de Zn, revisados por LINDSAY (1972), revelam que os minerais de argila e a matéria orgânica presente nos solos são capazes de reter esse elemento muito fortemente. Contudo, alguns trabalhos relatam pequena participação do Zn na fração trocável do solo (OLIVEIRA, *et al.*, 2003). Reconhece-se amplamente que a matéria orgânica é um constituinte do solo que apresenta íntima relação com metais pesados, estimando-se que aproximadamente 1,5 a 2,3% do Zn nos solos está associado com a matéria orgânica (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Como no solo que compôs essa experimentação foi usado o horizonte diagnóstico Bw com baixíssimas quantidades de matéria orgânica, é muito provável que toda a adsorção do Zn esteja ligada a fração dos minerais de argila.

Com relação ao Pb, as recuperações biodisponíveis tanto após a contaminação do solo, como após a aplicação do EDTA, mostram, tanto nos sistemas monoelementares, como nos multielementares a seguinte seqüência: Mehlich-3 > Mehlich-1 > DTPA. Quando se comparam os elementos isolados com o mix, se obteve a seguinte seqüência,: Mehlich-3_{iso} > Mehlich-3_{mix} > Mehlich-1_{mix} > Mehlich-1_{iso} > DTPA_{iso} > DTPA_{mix}. Após a aplicação do EDTA, têm-se a seguinte seqüência: Mehlich-3_{iso} > Mehlich-3_{mix} > Mehlich-1_{iso} > Mehlich-1_{mix} > DTPA_{iso} > DTPA_{mix}. Em relação a recuperação pseudo-total do Pb depois da contaminação, observa-se que para o elemento isolado, têm-se a seguinte ordem seqüencial: Água Régia > EPA 3051 = EPA 3051-M, tanto no sistema mono como multielementar. Quando o Pb é analisado no conjunto (isolado e mix), têm-se a seguinte seqüência: Água Régia_{iso} > EPA 3051_{iso} > EPA 3051-M_{iso} > Água Régia_{mix} = EPA 3051_{mix} = EPA 3051-M_{mix}. Após a aplicação do EDTA, o Pb pseudo-total as seqüências se apresentam da seguinte maneira: (Zn monoelementar e multielementar) Água Régia > EPA 3051-M > EPA 3051. Quando se compara conjuntamente (monoelementar e multielementar), tem-se esta seqüência: Água Régia_{iso} > Água Régia_{mix} > EPA 3051_{iso} = EPA 3051-M_{mix} > EPA 3051_{iso} = EPA 3051-M_{mix}. O chumbo, tanto após a contaminação artificial do solo, como após a aplicação do quelante EDTA, apresentou sempre maiores concentrações nos sistemas monoelementares do que nos sistemas multielementares, independente se as concentrações eram de teores pseudo-totais e/ou biodisponíveis. A aplicação do EDTA promoveu aumentos nas concentrações (tanto pseudo-totais, como biodisponíveis) do metal quando apresentado em forma isolado ou em sistema competitivo., principalmente nas doses maiores de contaminação do mesmo.

NASCIMENTO *et al*, (2006), comparando a eficiência de quelantes orgânicos e inorgânicos para remediar metais no solo, constataram que o EDTA foi o único que apresentou resultados satisfatórios para o Pb. Para os outros metais (Zn, Cu, Cd e Ni), a eficiência do EDTA foi comparável aos outros quelantes (DTPA e ácidos orgânicos) menos persistentes no ambiente.

A estabilidade dos complexos é dada através do uso da constante de estabilidade (K), que é determinada pela energia de ligação metal-ligante, que considera a relação entre a concentração do íon quelante-metal e as concentrações dos íons metálicos e dos quelantes, separadamente. Quanto maior o valor de K, maior é a estabilidade do complexo do metal e maior é a preferência de ligação (LAVORENTI, 2002). O log K do EDTA para alguns dos íons mais comuns no solo, são: Fe 26,5; Cu 19,7; Pb 19,0; Zn 17,5; Al 16,3; Ca 11,6; Na 1,7 e K 0,8 (SUN, 2001).

Tabela 6.1: Efeito da aplicação de doses crescentes de metais pesados ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.

	Cd					Ni					Zn					Pb				
	0	5	10	20	40	0	35	70	140	280	0	500	1000	2000	4000	0	200	400	800	1600
Níveis de Contaminação																				
mg.Kg⁻¹																				
Teores Pseudo-Totais																				
Água Régia																				
ISO ¹	4,67	10,20	12,80	21,10	37,80	0,00	40,70	60,90	116,00	201,00	37,80	423,00	806,00	1752,00	2704,00	0,00	136,00	263,00	661,00	1108,00
MIX ¹	4,76	8,39	10,00	14,70	26,20	0,00	35,60	53,90	88,20	146,00	53,60	510,00	719,00	1322,00	2315,00	0,00	131,00	284,00	544,00	912,00
ISO ²	4,14	8,54	12,50	21,50	40,50	0,00	36,00	60,00	113,00	229,00	18,50	467,00	894,00	2061,00	2900,00	0,00	141,00	340,00	715,00	1307,00
MIX ²	3,72	8,60	9,72	23,40	29,70	0,00	45,00	57,00	113,00	188,00	2,76	436,00	649,00	2028,00	2985,00	0,00	160,00	310,00	729,00	1159,00
EPA 3051																				
ISO ¹	3,52	9,06	11,20	19,20	34,30	0,00	32,60	57,10	118,00	209,00	15,00	376,00	719,00	1637,00	2256,00	0,00	126,00	272,00	556,00	1079,00
MIX ¹	3,37	8,07	8,64	13,60	25,80	0,00	33,20	51,00	95,10	162,00	17,00	396,00	666,00	1285,00	2281,00	0,00	137,00	268,00	568,00	884,00
ISO ²	4,13	8,99	12,00	20,90	33,30	0,00	48,10	89,40	127,00	214,00	17,50	421,00	796,00	1837,00	2475,00	0,00	151,00	312,00	638,00	1251,00
MIX ²	4,36	8,56	9,89	20,90	25,00	0,00	71,30	81,30	136,00	176,00	16,10	397,00	585,00	1923,00	2523,00	0,00	157,00	290,00	675,00	1084,00
EPA 3051 - Modificado																				
ISO ¹	4,71	9,02	11,30	19,90	33,90	0,00	30,20	52,30	99,70	182,00	14,80	352,00	682,00	1619,00	2283,00	0,00	132,00	263,00	569,00	1067,00
MIX ¹	4,96	9,49	9,76	14,80	26,70	0,00	33,50	15,90	82,60	138,00	15,60	408,00	633,00	1247,00	2246,00	0,00	142,00	260,00	539,00	860,00
ISO ²	4,22	9,42	12,10	20,60	35,40	0,00	29,00	56,00	106,00	202,00	16,90	410,00	828,00	1798,00	2579,00	0,00	162,00	322,00	640,00	1285,00
MIX ²	3,85	8,91	10,60	22,90	28,70	0,00	32,60	46,00	106,00	176,00	10,90	417,00	629,00	1898,00	2745,00	0,00	162,00	311,00	745,00	1099,00
Teores Biodisponíveis																				
Mehlich - 1																				
ISO ¹	0,00	2,71	4,65	9,64	19,70	0,00	6,71	15,20	43,30	102,00	2,06	286,00	377,00	1400,00	1958,00	1,51	32,00	62,40	71,00	77,10
MIX ¹	0,00	4,44	6,03	11,10	25,20	0,00	17,30	32,80	72,80	145,00	1,32	372,00	648,00	1202,00	2119,00	2,29	11,10	66,70	78,50	94,50
ISO ²	0,00	3,80	6,05	11,40	24,90	0,00	10,50	18,10	45,30	124,00	1,68	205,00	609,00	1261,00	1978,00	1,40	11,30	104,00	157,00	288,40
MIX ²	0,00	2,72	4,34	14,60	15,60	0,00	9,75	19,20	40,10	93,20	4,95	260,00	432,00	1344,00	1562,00	1,39	82,50	124,00	151,00	159,00
Mehlich - 3																				
ISO ¹	0,00	1,89	3,23	4,38	19,00	0,00	5,80	37,70	38,60	108,00	2,16	171,00	517,00	1058,00	1916,00	1,64	63,90	172,00	365,00	694,00
MIX ¹	0,00	2,17	3,64	5,07	23,40	0,00	9,58	22,90	36,50	143,00	0,76	210,00	458,00	650,00	2233,00	0,00	63,40	148,00	213,00	509,00
ISO ²	0,00	3,75	6,33	12,40	26,20	0,00	15,50	29,40	56,50	113,00	1,59	322,00	686,00	1684,00	2329,00	2,62	113,00	231,00	492,00	1029,00
MIX ²	0,00	2,50	4,48	19,40	25,80	0,00	13,40	25,50	94,10	145,00	0,38	292,00	523,00	1887,00	2707,00	2,92	99,60	220,00	381,00	701,00
DTPA																				
ISO ¹	0,00	0,45	0,78	1,63	3,83	0,00	3,81	8,11	16,70	55,30	0,80	129,00	166,00	238,00	515,00	0,00	19,20	37,80	102,00	218,00
MIX ¹	0,00	0,54	0,56	0,68	11,30	0,00	8,17	13,20	16,20	41,80	2,37	129,00	139,00	145,00	832,00	0,31	3,80	13,70	15,00	26,40
ISO ²	0,00	0,73	1,07	2,21	4,55	0,00	10,20	17,60	29,30	48,50	0,59	122,00	178,00	380,00	1953,00	0,00	18,30	39,70	111,00	233,00
MIX ²	0,00	0,39	0,55	6,45	13,00	0,00	6,79	14,10	25,40	44,10	0,26	90,90	147,00	658,00	1160,00	0,00	12,10	21,20	29,40	35,30

¹ Após a Contaminação ² Após a aplicação do quelante EDTA

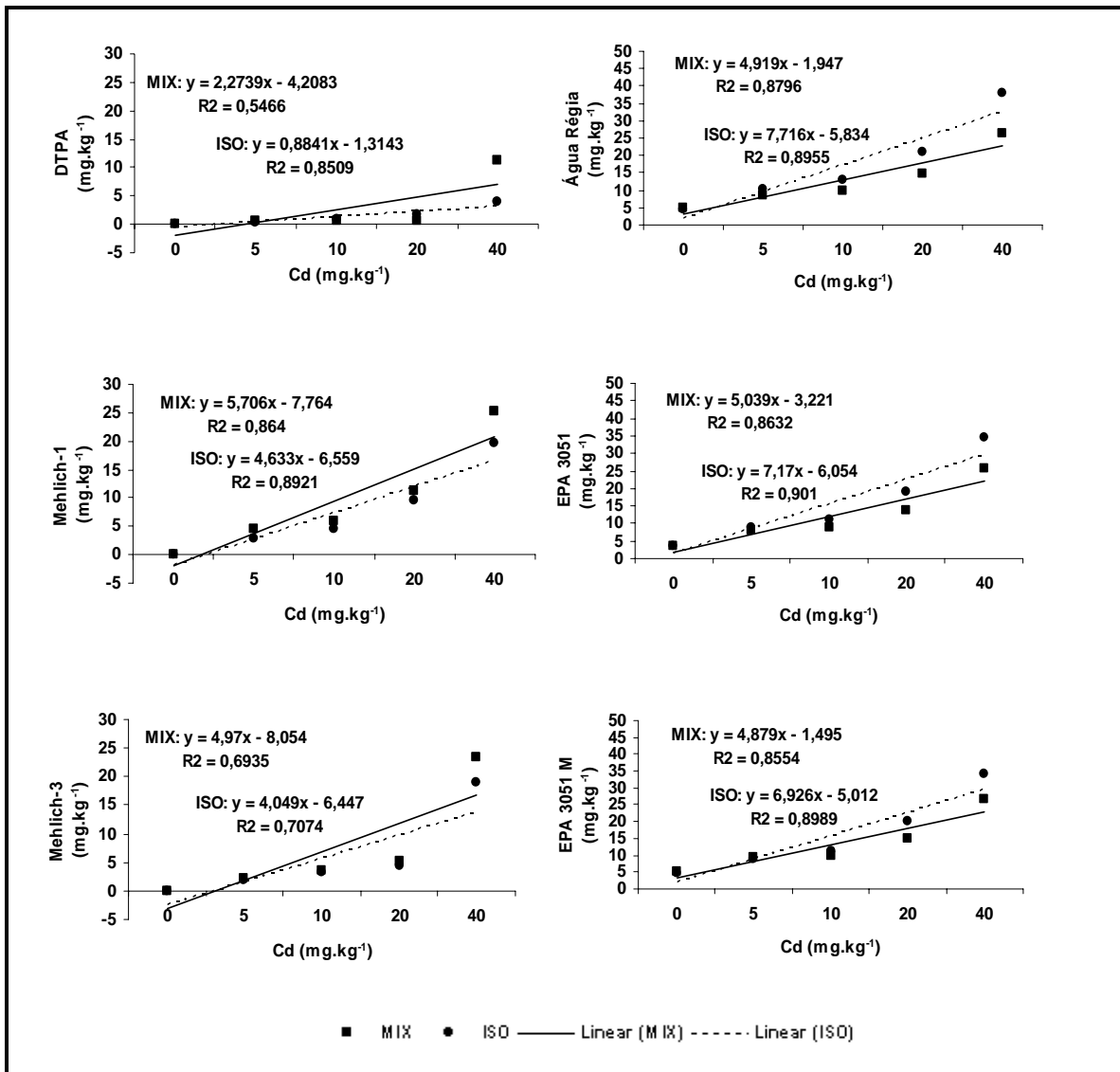


Figura 6.1: Efeito da aplicação de doses crescentes de Cd²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.

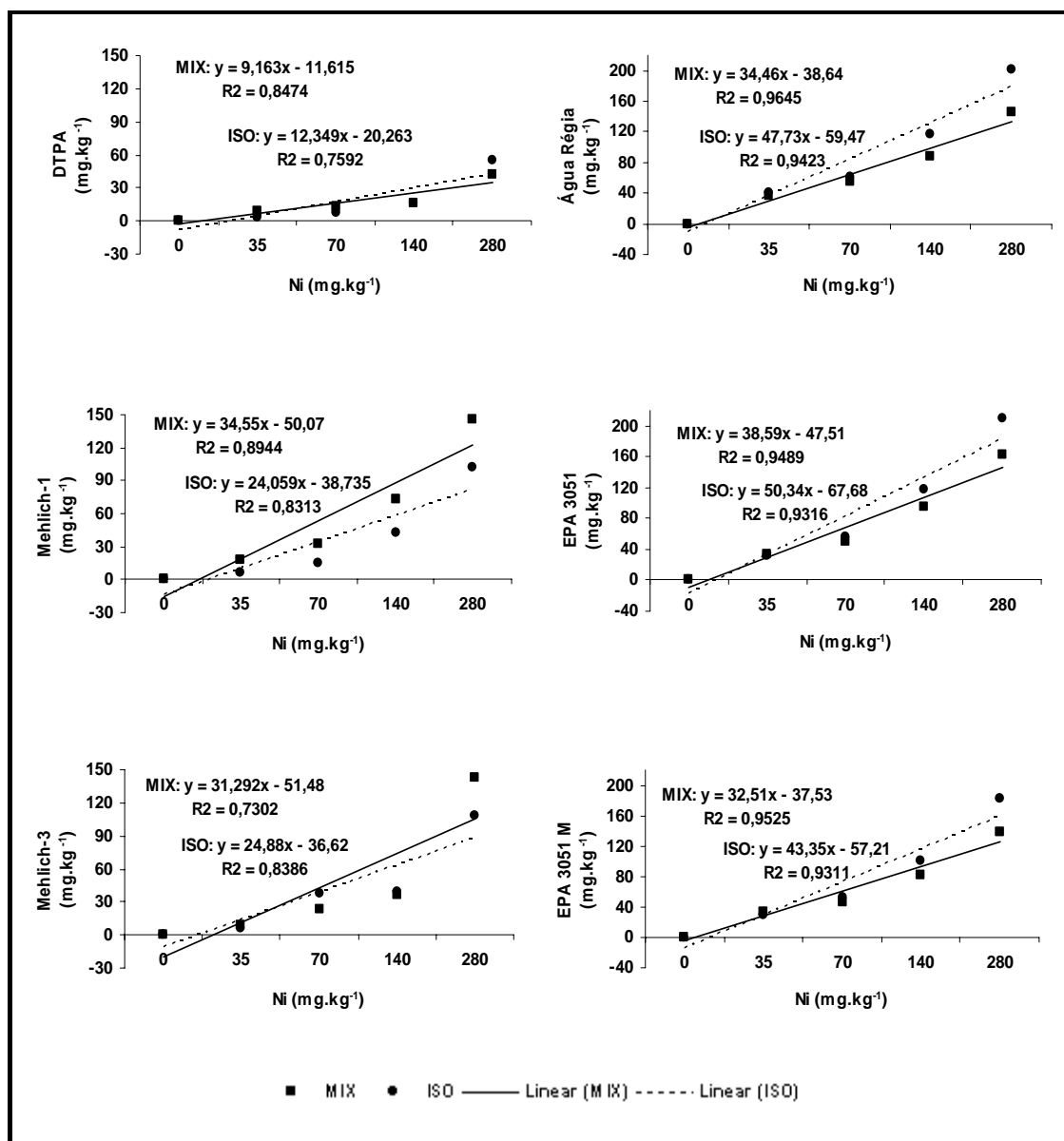


Figura 6.2: Efeito da aplicação de doses crescentes de Ni²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.

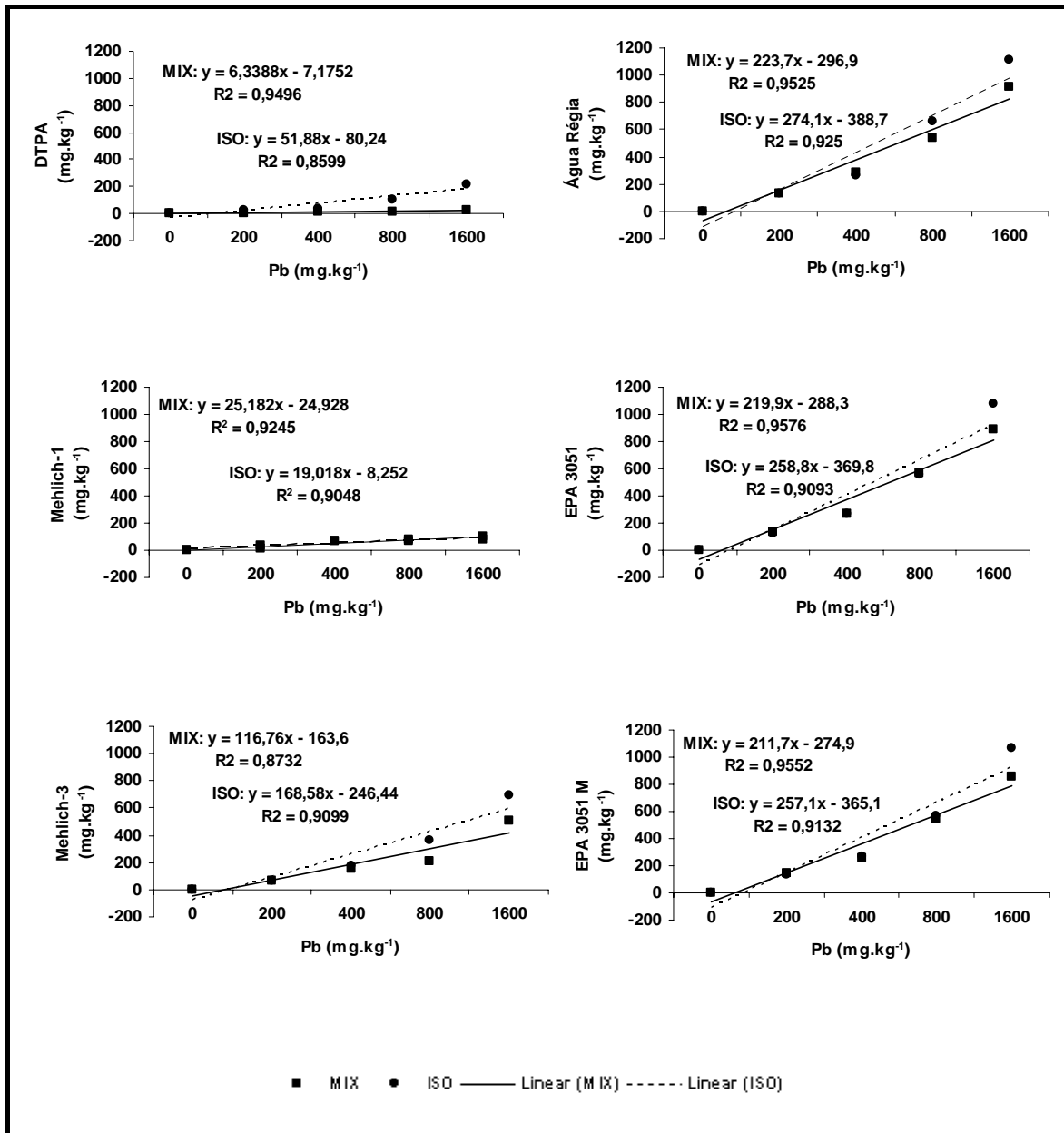


Figura 6.3: Efeito da aplicação de doses crescentes de Pb²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.

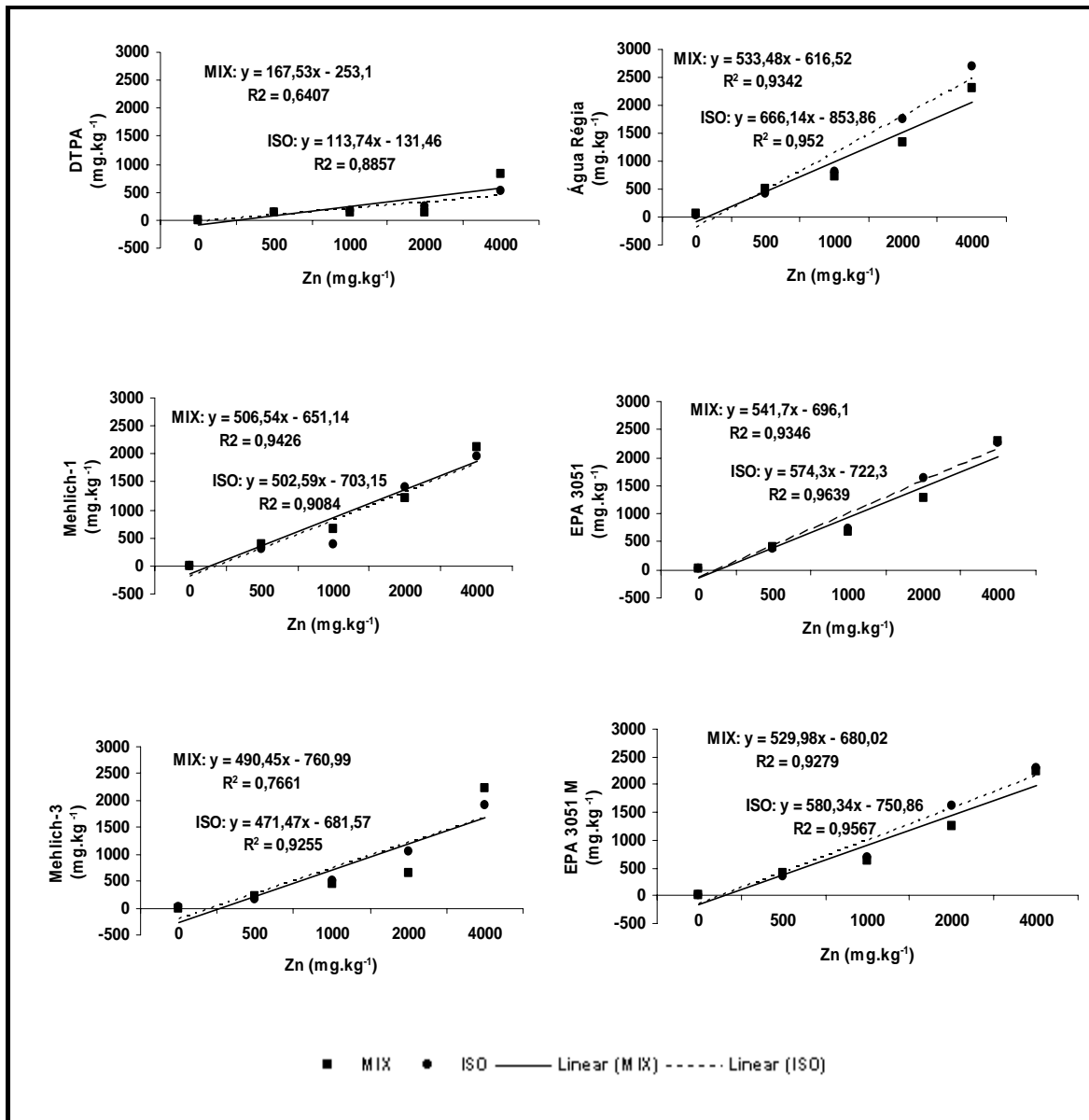


Figura 6.4: Efeito da aplicação de doses crescentes de Zn²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a contaminação artificial do mesmo.

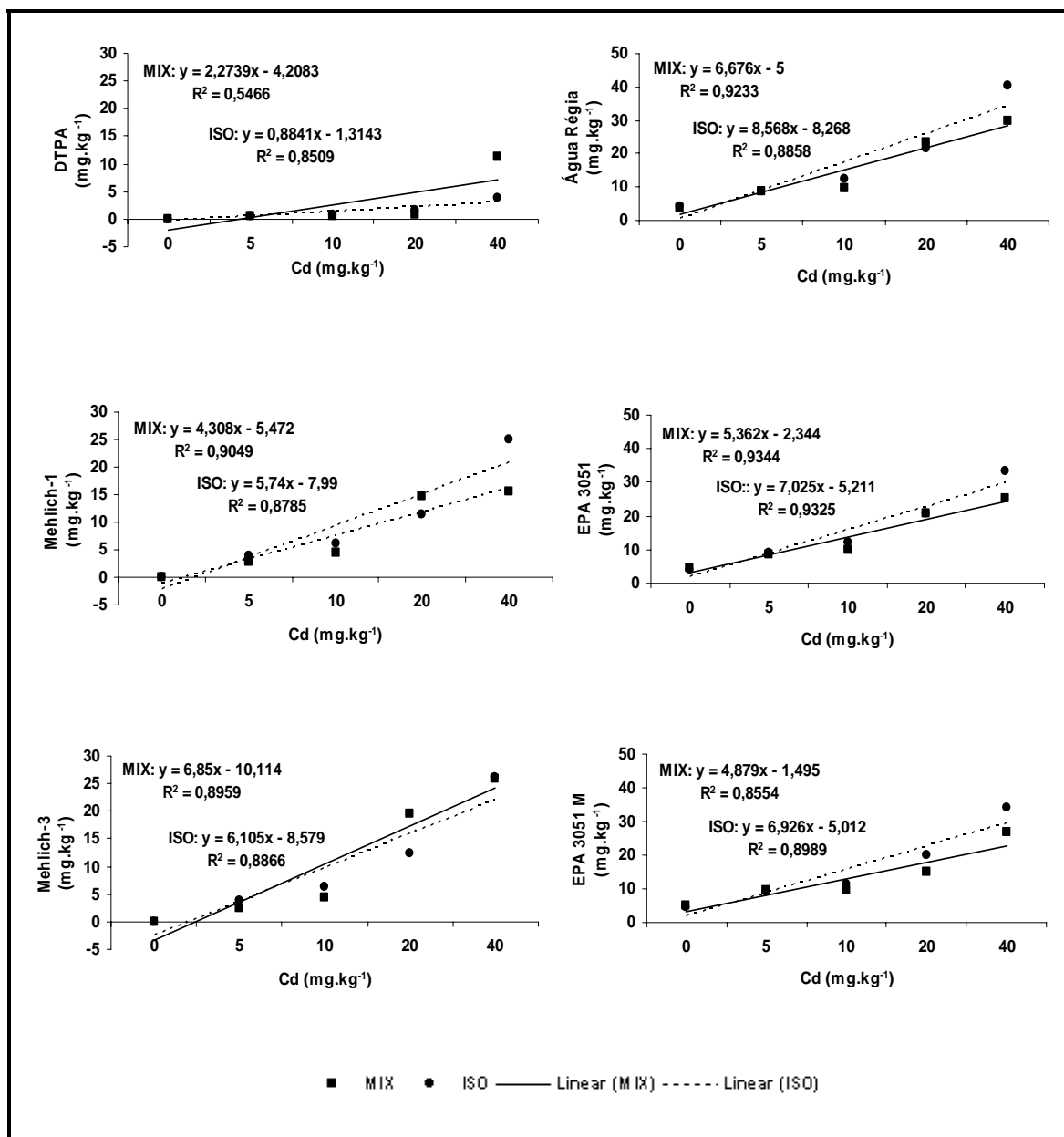


Figura 6.5: Efeito da aplicação de doses crescentes de Cd²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.

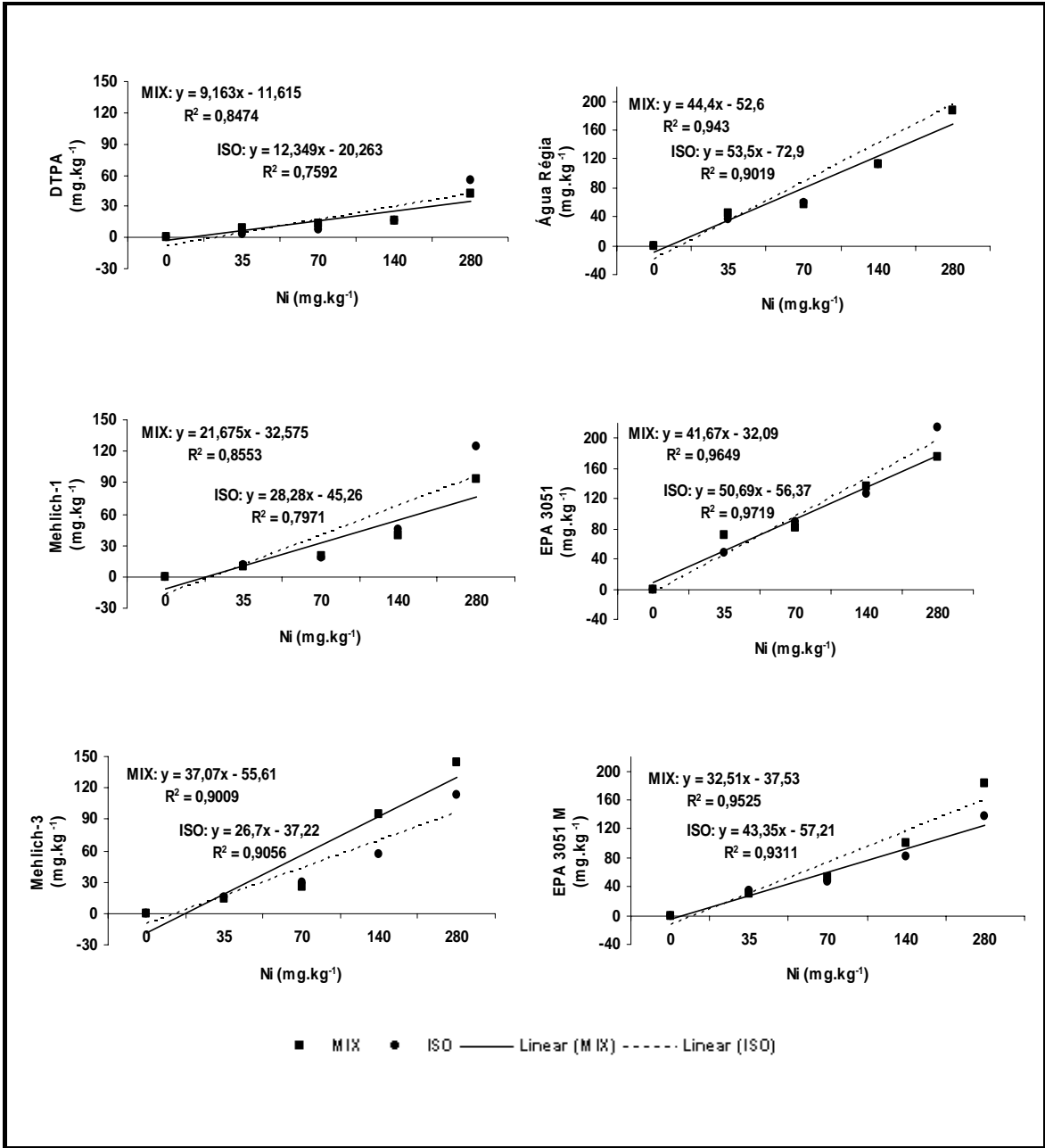


Figura 6.6: Efeito da aplicação de doses crescentes de Ni²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.

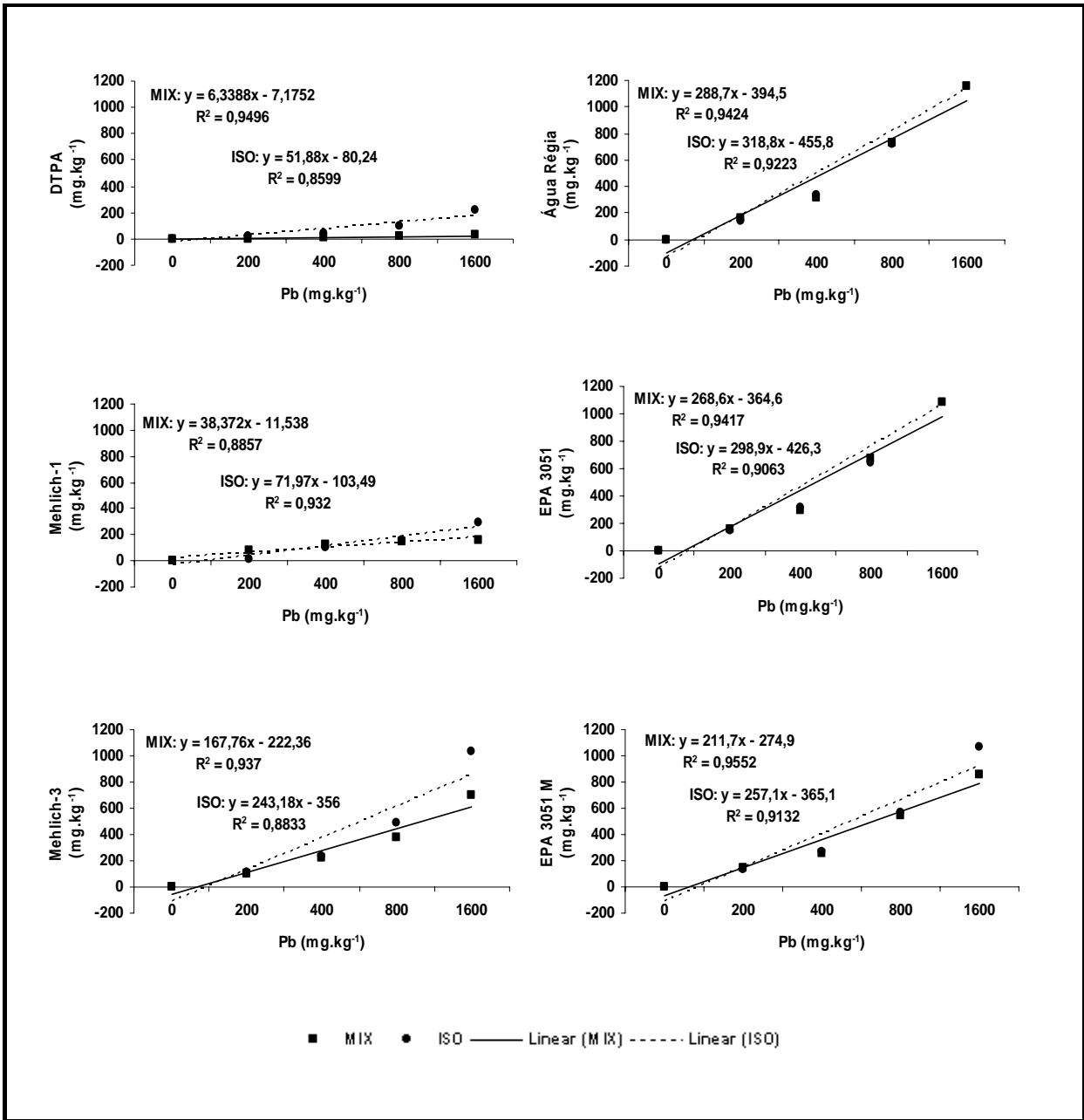


Figura 6.7: Efeito da aplicação de doses crescentes de Pb²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.

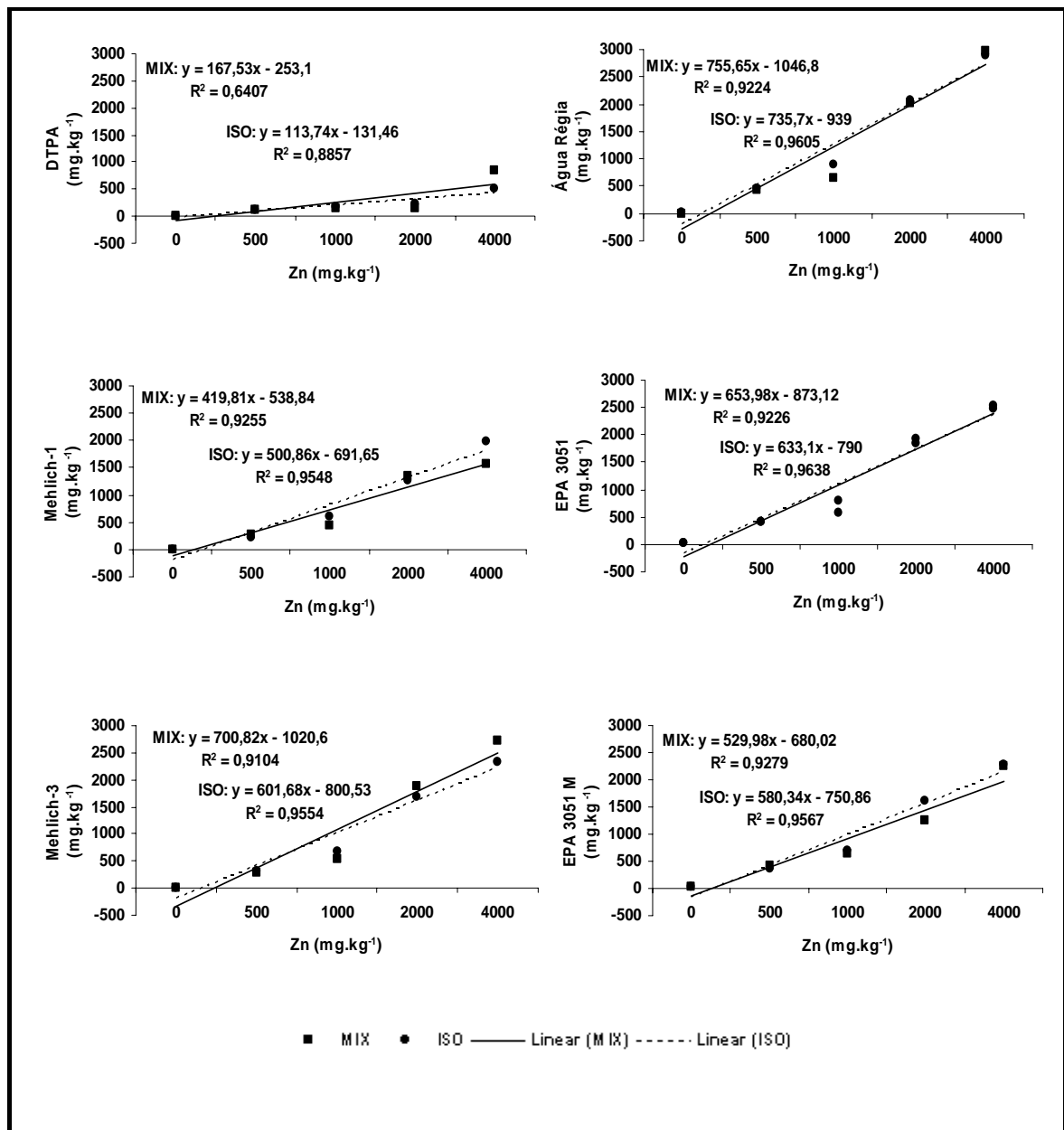


Figura 6.8: Efeito da aplicação de doses crescentes de Zn²⁺ ao solo (monoelementar e multielementar) e suas concentrações biodisponíveis e pseudo-totais no solo utilizando diferentes extratores, após a aplicação do quelante EDTA.

6.4. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO SOLO APÓS O CULTIVO DO CAPIM VETIVER DOS METAIS PESADOS DE INTERESSE

As análises das variâncias apresentadas nas tabelas 6.2 a 6.5, mostram que todas as fontes de variações estudadas, bem como as suas interações, foram altamente significativas ($P \leq 0,01$) nas análises dos teores biodisponíveis e pseudo-totais no solo de todos os metais pesados investigados após o cultivo do capim vetiver.

De uma maneira geral, para os teores biodisponíveis, o extrator Mehlich-1 e Mehlich-3 (sem diferenças estatísticas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade), recuperou maiores concentrações de Cd^{2+} e Zn^{2+} , tanto em relação ao sistema monoelementar, como em relação ao sistema multielementar. Já para o Ni^{2+} , o extrator Mehlich-3 foi superior à todos na recuperação deste íon nos dois sistemas, seguido do extrator Mehlich-1 que recuperou maior quantidade do que o extrator DTPA. A extração biodisponível para o Pb^{2+} apresentou o mesmo padrão observado para o Ni^{2+} .

Em relação as recuperações dos teores pseudo-totais, o extrator Água Régia foi superior estatisticamente na recuperação do cádmio tanto no sistema monoelementar, como no sistema multielementar. Os extratores propostos pela USEPA (EPA 3051 e EPA 3051-Modificado), tiveram comportamento similar para este íon nos dois sistemas, tendendo a apresentar o mesmo comportamento da Água Régia quando nas análises do mix com a aplicação de 0,5 g do quelante EDTA ao solo em estudo. Para o Zn^{2+} , o extrator Água Régia também foi superior aos extratores da USEPA (principalmente nas doses a partir de 1.000 mg.kg^{-1}), nos tratamentos com esses íons em sistema monoelementar e no sistema multielementar (competitivo) sem a aplicação do EDTA. Quando da aplicação do EDTA em sistema competitivo, praticamente todos os extratores em todos os níveis foram iguais. Para o elemento chumbo, em sistema monoelementar, os extratores Água Régia e EPA 3051 tiveram mesmo comportamento, principalmente nas doses a partir de 400 mg.kg^{-1} , e foram superiores ao extrator EPA 3051-Modificado. Já em relação ao sistema competitivo, quando não foi usado o quelante EDTA, a Água Régia foi o extrator que mais recuperou o íon Pb^{2+} . Nos tratamentos mix com o uso do quelante EDTA no solo, praticamente todos os extratores tiveram o mesmo comportamento, e Água Régia só apresentou diferenças de superioridade estatística na dose mais alta de contaminação do solo com todas as misturas dos metais pesados de interesse (1.600 mg.kg^{-1} de Pb^{2+}). Não foi realizada as análises pseudo-totais de Ni^{2+} .

Tabela 6.2: Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Cd²⁺ após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Cádmió (mg.kg ⁻¹)			
Fonte de Variação	GL	Biodisponíveis	Pseudo-Totais
Tratamento	19	**	**
Erro (Tipo 1)	40	-	-
CV %	-	19,45	11,80
Extrator	2	**	**
Tratamento*Extrator	38	**	**
Erro (Tipo 2)	80	-	-
CV %	-	12,44	8,16
Sub-Parcelas	179	-	-

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)					
			0	5	10	20	40	
			Teores Biodisponíveis (mg.kg⁻¹)					
Cd	DTPA	0,0	0,00 a	0,74 b	0,91 b	1,26 c	1,32 c	
	Mehlich-1	0,0	0,00 a	2,28 a	4,73 a	6,91 b	22,55 a	
	Mehlich-3	0,0	0,00 a	2,70 a	4,09 a	9,79 a	20,00 b	
	DTPA	0,5	0,00 a	0,57 b	1,09 b	1,92 b	3,63 b	
	Mehlich-1	0,5	0,00 a	2,92 a	5,50 a	10,14 a	21,33 a	
	Mehlich-3	0,5	0,00 a	2,68 a	4,84 a	10,16 a	20,23 a	
	DTPA	0,0	0,00 a	0,05 b	0,10 c	0,85 c	5,97 c	
	Mehlich-1	0,0	0,00 a	2,23 a	4,89 a	11,51 a	14,95 a	
	Mehlich-3	0,0	0,00 a	2,69 a	3,25 b	6,04 b	13,74 b	
MIX	DTPA	0,5	0,00 a	0,04 b	0,09 b	0,96 b	7,38 c	
	Mehlich-1	0,5	0,00 a	2,36 a	4,73 a	8,27 a	13,23 b	
	Mehlich-3	0,5	0,00 a	1,94 a	3,62 a	7,22 a	15,77 a	
				Teores Pseudo-Totais (mg.kg⁻¹)				
	Cd	AR	0,0	3,32 a	8,64 a	10,96 a	17,76 a	34,03 a
		EPA 3051	0,0	1,95 a	5,31 b	7,26 b	13,11 b	26,61 b
		EPA 3051 M	0,0	2,33 a	5,38 b	6,86 b	13,40 b	24,00 c
		AR	0,5	3,27 a	7,55 a	10,90 a	18,13 a	32,30 a
		EPA 3051	0,5	1,56 a	5,01 b	8,58 b	13,89 b	24,78 b
EPA 3051 M		0,5	2,36 a	5,00 b	7,97 b	13,50 b	22,93 b	
MIX	AR	0,0	3,72 a	9,24 a	9,74 a	17,40 a	26,56 a	
	EPA 3051	0,0	3,64 a	7,73 ab	8,87 b	13,90 b	24,25 b	
	EPA 3051 M	0,0	3,35 a	6,67 b	7,55 b	13,35 b	21,90 c	
	AR	0,5	3,93 a	7,35 a	10,73 a	15,33 a	24,90 a	
	EPA 3051	0,5	3,15 a	4,83 b	9,33 a	14,95 a	22,65 b	
	EPA 3051 M	0,5	3,41 a	5,87 ab	10,11 a	16,45 a	24,85 a	

Tabela 6.3: Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Ni²⁺ após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Níquel (mg.kg ⁻¹)			
Fonte de Variação	GL	Biodisponíveis	Pseudo-Totais
Tratamento	19	**	-
Erro (Tipo 1)	40	-	-
CV %	-	15,83	-
Extrator	2	**	-
Tratamento*Extrator	38	**	-
Erro (Tipo 2)	80	-	-
CV %	-	12,39	-
Sub-Parcelas	179	-	-

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)					
			0	35	70	140	280	
			Teores Biodisponíveis (mg.kg ⁻¹)					
Ni	DTPA	0,0	0,00 a	4,02 b	6,29 b	16,20 c	30,70 c	
	Mehlich-1	0,0	0,00 a	7,98 ab	14,13 a	29,16 b	59,93 b	
	Mehlich-3	0,0	0,00 a	10,20 a	18,30 a	41,03 a	77,19 a	
	DTPA	0,5	0,04 a	11,25 a	23,65 b	37,20 b	60,00 c	
	Mehlich-1	0,5	0,14 a	13,66 a	27,60 ab	41,86 b	87,25 b	
	Mehlich-3	0,5	0,00 a	15,60 a	30,93 a	53,06 a	96,94 a	
	MIX	DTPA	0,0	0,03 a	1,65 b	3,30 b	10,14 b	25,06 c
		Mehlich-1	0,0	0,00 a	9,68 a	18,33 a	38,40 a	86,45 b
		Mehlich-3	0,0	0,10 a	11,76 a	21,08 a	42,22 a	79,45 a
DTPA		0,5	0,03 a	3,50 b	10,01 b	15,33 c	22,60 c	
Mehlich-1		0,5	0,14 a	12,36 a	23,36 a	39,96 b	60,56 b	
Mehlich-3		0,5	0,02 a	14,77 a	26,04 a	47,57 a	87,20 a	

Tabela 6.4: Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Pb²⁺ após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Chumbo (mg.kg ⁻¹)			
Fonte de Variação	GL	Biodisponíveis	Pseudo-Totais
Tratamento	19	**	**
Erro (Tipo 1)	40	-	-
CV %	-	5,52	7,37
Extrator	2	**	**
Tratamento*Extrator	38	**	**
Erro (Tipo 2)	80	-	-
CV %	-	4,70	6,15
Sub-Parcelas	179	-	-

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)					
			0	200	400	800	1.600	
			Teores Biodisponíveis (mg.kg⁻¹)					
Pb	DTPA	0,0	0,12 a	5,00 c	7,33 c	28,70 c	39,66 c	
	Mehlich-1	0,0	1,32 a	84,85 b	133,00 b	132,66 b	102,66 b	
	Mehlich-3	0,0	0,78 a	118,33 a	222,66 a	473,86 a	885,03 a	
	DTPA	0,5	0,41 a	5,85 c	19,30 c	50,50 c	78,85 c	
	Mehlich-1	0,5	1,61 a	77,20 b	141,00 b	160,00 b	130,33 b	
	Mehlich-3	0,5	2,74 a	108,66 a	236,66 a	481,50 a	915,43 a	
	MIX	DTPA	0,0	0,00 a	2,00 c	2,64 c	8,42 c	67,10 c
		Mehlich-1	0,0	1,79 a	72,90 b	142,00 b	154,50 b	173,33 b
		Mehlich-3	0,0	3,22 a	102,73 a	184,63 a	285,96 a	515,03 a
DTPA		0,5	0,16 a	4,71 c	9,58 c	11,73 c	43,60 c	
Mehlich-1		0,5	1,75 a	78,85 b	153,00 b	194,66 b	204,66 b	
Mehlich-3		0,5	2,95 a	102,35 a	179,50 a	302,93 a	476,60 a	
			Teores Pseudo-Totais (mg.kg⁻¹)					
Pb		AR	0,0	0,00 a	159,66 a	315,33 a	653,66 a	1218,00 a
		EPA 3051	0,0	2,88 a	148,66 a	292,00 a	607,00 a	1189,66 a
	EPA 3051 M	0,0	5,55 a	119,00 a	227,33 b	461,00 b	878,00 b	
	AR	0,5	0,00 a	158,66 a	315,00 a	650,00 a	1287,00 a	
	EPA 3051	0,5	3,30 a	147,33 a	301,33 a	643,66 a	1212,00 a	
	EPA 3051 M	0,5	5,47 a	114,00 a	234,33 b	503,00 b	914,66 b	
	MIX	AR	0,0	0,00 a	158,66 a	298,66 a	655,33 a	1169,33 a
		EPA 3051	0,0	0,00 a	150,33 ab	297,66 a	558,00 b	986,50 c
		EPA 3051 M	0,0	0,00 a	116,66 b	222,0 b	533,66 b	1030,66 b
AR		0,5	0,00 a	151,33 ab	312,66 a	567,33 a	1094,33 a	
EPA 3051		0,5	0,00 a	152,33 a	302,33 a	539,33 a	852,33 b	
EPA 3051 M		0,5	0,00 a	117,66 b	284,66 a	558,00 a	854,66 b	

Tabela 6.5: Análise de variância e teste de médias dos teores biodisponíveis e pseudo-totais de Zn²⁺ após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Zinco (mg.kg ⁻¹)						
Fonte de Variação	GL	Biodisponíveis	Pseudo-Totais			
Tratamento	19	**	**			
Erro (Tipo 1)	40	-	-			
CV %	-	20,78	1,94			
Extrator	2	**	**			
Tratamento*Extrator	38	**	**			
Erro (Tipo 2)	80	-	-			
CV %	-	9,85	1,29			
Sub-Parcelas	179	-	-			

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)					
			0	500	1.000	2.000	4.000	
			Teores Biodisponíveis (mg.kg⁻¹)					
Zn	DTPA	0,0	0,23 a	98,56 b	198,33 b	264,00 b	623,50 b	
	Mehlich-1	0,0	0,78 a	216,96 a	439,66 a	857,00 a	1396,33 a	
	Mehlich-3	0,0	2,44 a	225,33 a	436,60 a	900,53 a	1456,00 a	
	DTPA	0,5	0,29 a	105,66 b	204,00 b	233,00 b	374,00 b	
	Mehlich-1	0,5	0,40 a	218,00 a	439,00 a	836,00 a	1255,00 a	
	Mehlich-3	0,5	0,80 a	225,36 a	434,00 a	806,00 a	1285,66 a	
	MIX	DTPA	0,0	0,29 a	39,33 b	83,10 b	260,50 b	703,00 c
		Mehlich-1	0,0	0,82 a	243,33 a	453,33 a	908,33 a	1218,33 b
		Mehlich-3	0,0	1,86 a	251,53 a	476,56 a	875,83 a	1369,50 a
DTPA		0,5	0,25 a	36,00 b	121,66 b	305,00 b	828,50 c	
Mehlich-1		0,5	1,11 a	222,33 a	437,66 a	798,33 a	1247,00 b	
Mehlich-3		0,5	1,24 a	232,70 a	443,66 a	828,86 a	1540,00 a	
			Teores Pseudo-Totais (mg.kg⁻¹)					
Zn	AR	0,0	17,60 a	361,66 a	717,33 a	1268,66 a	2064,33 a	
	EPA 3051	0,0	7,38 c	297,00 b	569,70 b	1134,00 ab	1701,00 b	
	EPA 3051 M	0,0	11,93 b	250,66 c	483,00 c	904,50 b	1456,66 c	
	AR	0,5	17,80 a	335,50 a	716,20 a	1367,00 a	1884,63 a	
	EPA 3051	0,5	8,73 c	294,30 a	582,60 b	1075,63 b	1521,00 b	
	EPA 3051 M	0,5	11,15 b	243,00 b	463,00 c	677,00 c	1241,66 c	
MIX	AR	0,0	30,93 a	408,66 a	653,43 a	1468,00 a	2346,00 a	
	EPA 3051	0,0	14,10 b	340,00 b	629,00 a	1260,33 b	1671,50 b	
	EPA 3051 M	0,0	12,43 b	283,66 c	521,33 b	1221,00 c	1696,50 b	
	AR	0,5	30,50 a	348,66 a	663,66 a	1186,00 a	1708,00 a	
	EPA 3051	0,5	11,51 b	333,33 a	645,00 a	1113,33 a	1974,00 a	
	EPA 3051 M	0,5	11,73 a	263,33 b	623,67 b	1192,00 a	1779,50 a	

De acordo com a tabela 6.6, as análises das variâncias dos diferentes extratores para a determinação de teores biodisponíveis de metais pesados após o plantio da capim vetiver, mostra de uma maneira geral, que o extrator DTPA foi o extrator que teve maior número de variáveis significativas (em praticamente todos os metais estudados) e que o extrator Mehlich-3 foi o que teve menor número de variáveis significativas, principalmente nas interações dupla (nível X dose) e na tripla (contaminante X nível X dose). O zinco foi o metal que teve menos significância no nível estabelecido do teste nos extratores ácidos (Mehlich-1 e Mehlich-3).

As tabelas 6.7 a 6.10 mostram o efeito da aplicação do quelante EDTA dentro de cada extrator na presença ou ausência pretérita do EDTA no solo. Para o Cd^{2+} , praticamente o efeito da aplicação de 0,5 g de EDTA só foi significativo nas dosagens mais altas (20 e 40 $mg.kg^{-1}$), principalmente no sistema multielementar (mix) nos extratores ácidos, mostrando assim que o quelante aumentou em teoria a biodisponibilidade do metal na solução do solo. Para o Ni^{2+} , a aplicação do EDTA no solo aumentou a biodisponibilidade de elemento no sistema monoelementar em praticamente todas as doses (exceto da dose 0,0) em todos os extratores e, no sistema multielementar para o extrator DTPA. Para o Pb^{2+} , a aplicação do EDTA aumentou a biodisponibilidade do metal no extrator DTPA, nos sistemas mono e multi-elementares nas doses (400, 800 e 1600 $mg.kg^{-1}$). No extrator Mehlich-1 esse mesmo padrão foi apresentado no sistema multielementar, já que no sistema monoelementar, apenas as doses mais altas (800 e 1600 $mg.kg^{-1}$) foi significativo a aplicação do EDTA. Para o extrator Mehlich-3, a presença do EDTA foi significativa no elemento isolado na dose mais alta (1600 $mg.kg^{-1}$), e no sistema mix nas duas doses mais altas. Já no elemento Zn^{2+} , a presença do quelante EDTA no solo em sistema monoelementar teve um efeito contrário. Na dose de contaminação maior (4.000 $mg.kg^{-1}$), a aplicação do EDTA diminuiu a disponibilidade do metal no sistema de troca catiônica do solo. Já para o sistema mix, foi observado efeito de aumentos na biodisponibilidade do metal nos três extratores testados.

Segundo ABREU *et al.*, (2001), o método do DTPA está entre os mais eficientes para avaliar a disponibilidade de micronutrientes para as plantas (Cu, Fe, Mn e Zn) em amostras de solo. Estudos realizados em solos do estado de São Paulo mostraram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn ou de Cu no solo extraídos pelo DTPA e seus teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando métodos comumente empregados no Brasil, tais como Mehlich-1 e HCl (ABREU, *et al.*, 1997). Existe também, uma tendência de o DTPA ser mais eficiente que o Mehlich-1 e

HCl naquelas situações em que a disponibilidade de Zn e Cu é alterada pela calagem (como foi neste experimento). Até o momento, não existe um procedimento definido pela pesquisa brasileira para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos. O Instituto Agronômico de Campinas (IAC), optou desde o início deste século pelo DTPA pH 7,3 como o extrator de metais pesados em seus laboratórios de pesquisas e prestações de serviços à comunidade. A opção do IAC pelo DTPA pH 7,3, deve-se ao fato de que, de maneira geral, os extratores que apresentam agentes quelantes em sua composição têm sido mais eficientes em prever a absorção de Cd, Cr, Ni e Pb pelas plantas em solos ácidos e enriquecidos com esses metais (ABREU *et al.*, 2001).

O princípio do método utilizando a solução de DTPA pH 7,3, desenvolvido por LINDSAY & NORVELL (1978), é a complexação dos metais. O agente quelante reage com os íons livres de Cu, Fe, Mn, Zn, Cd, Cr, Ni e Pb em solução, formando complexos solúveis, o que resulta em redução da atividade dos metais livres em solução. Em resposta, íons desses metais desorbem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para reabastecer a solução do solo. A quantidade de metais quelatados que acumula na solução durante a extração é função das atividades desses íons livres na solução do solo (fator intensidade), da habilidade do solo em reabastecer a solução (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da capacidade do quelante em competir com a matéria orgânica do solo pelo íon.

LIMA (2008), estudando a aplicação do EDTA na mesma concentração deste experimento ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ de solo) e de feijão-de-porco em solo contaminado com metais pesados e boro, concluiu que a aplicação de EDTA aumenta a disponibilidade de metais no solo, principalmente na situação em que seus teores já estão elevados (corroborando assim com os resultados deste experimento). Esse autor observou que no processo de especiação iônica do Zn, o EDTA disponibilizou maior porcentagem de Zn para as frações de matéria orgânica e solúvel+trocável, independente do solo contaminado ou não contaminado. No solo controle, antes da aplicação do EDTA, notou-se que o Zn estava, principalmente, na forma de óxido, seguido pelo solúvel+trocável e matéria orgânica. Depois da aplicação do EDTA, parte do Zn que estava na forma residual foi mobilizada para o solúvel+trocável, ou seja, para a forma mais disponível. No solo contaminado, o Zn estava presente principalmente na forma de óxido, que é menos disponível, seguido pelo carbonato. Com a adição do EDTA, este Zn, em grande quantidade, passou para a forma de solúvel+trocável. No solo contaminado foi encontrada maior quantidade de Zn nas formas mais disponíveis que no solo controle.

Tabela 6.6: Análise de variância dos diferentes extratores para a determinação de teores biodisponíveis de metais pesados após o plantio da capim vetiver. Tabela de ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância					
FV	DTPA				
	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
			(mg.kg ⁻¹)		
Contaminante	1	**	**	**	**
Nível	4	**	**	**	**
Dose	1	**	**	**	n.s.
Contaminante*Nível	4	**	**	**	**
Contaminante*Dose	1	**	n.s.	**	**
Nível*Dose	4	**	**	**	**
Contaminante*Nível*Dose	4	**	n.s.	**	**
CV %		12,73	34,95	15,07	13,42
FV	Mehlich-1				
	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
			(mg.kg ⁻¹)		
Contaminante	1	n.s.	**	**	n.s.
Nível	4	**	**	**	**
Dose	1	**	n.s.	**	n.s.
Contaminante*Nível	4	n.s.	**	**	n.s.
Contaminante*Dose	1	**	**	*	n.s.
Nível*Dose	4	*	n.s.	**	n.s.
Contaminante*Nível*Dose	4	**	**	n.s.	n.s.
CV %		13,84	14,3	5,15	11,16
FV	Mehlich-3				
	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
			(mg.kg ⁻¹)		
Contaminante	1	n.s.	**	**	n.s.
Nível	4	**	**	**	**
Dose	1	**	*	n.s.	n.s.
Contaminante*Nível	4	n.s.	**	**	n.s.
Contaminante*Dose	1	**	n.s.	**	n.s.
Nível*Dose	4	**	n.s.	n.s.	n.s.
Contaminante*Nível*Dose	4	n.s.	n.s.	**	n.s.
CV %		12,33	10,44	3,54	15,47

Tabela 6.7: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Cd²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	5	10	20	40
		DTPA (mg.kg ⁻¹)				
Cd	0,0	0,00	0,74 a	0,91 a	1,26 a	1,32 b
	0,5	0,00	0,57 a	1,09 a	1,92 a	3,63 a
MIX	0,0	0,00	0,05 a	0,10 a	0,85 a	5,97 b
	0,5	0,00	0,04 a	0,09 a	0,96 a	7,38 a
		Mehlich-1 (mg.kg ⁻¹)				
Cd	0,0	0,00 a	2,28 a	4,73 a	6,91 b	22,55 a
	0,5	0,02 a	2,92 a	5,50 a	10,14 a	21,33 a
MIX	0,0	0,00	2,23 a	4,89 a	11,51 a	14,95 a
	0,5	0,00	2,36 a	4,73 a	8,27 b	13,23 b
		Mehlich-3 (mg.kg ⁻¹)				
Cd	0,0	0,00 a	2,70 a	4,09 a	10,16 a	20,00 a
	0,5	0,01 a	2,68 a	4,84 a	9,79 a	20,23 a
MIX	0,0	0,00	2,69 a	3,25 a	6,04 b	13,74 b
	0,5	0,00	1,94 a	3,62 a	7,22 a	15,77 a

Tabela 6.8: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Ni²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
		DTPA (mg.kg ⁻¹)				
Ni	0,0	0,00 a	4,02 b	6,29 b	16,20 b	30,70 b
	0,5	0,04 a	11,25 a	23,65 a	37,20 a	60,00 a
MIX	0,0	0,03 a	1,65 b	3,30 b	10,14 b	22,60 b
	0,5	0,03 a	3,50 a	10,01 a	15,33 a	25,06 a
		Mehlich-1 (mg.kg ⁻¹)				
Ni	0,0	0,00 a	7,98 a	14,13 b	29,16 b	59,93 b
	0,5	0,14 a	13,66 a	27,60 a	41,86 a	87,25 a
MIX	0,0	0,00 a	9,68 a	18,33 a	38,40 a	60,56 b
	0,5	0,14 a	12,36 a	23,36 a	39,96 a	86,45 a
		Mehlich-3 (mg.kg ⁻¹)				
Ni	0,0	0,00	10,20 a	18,30 b	41,03 b	77,19 b
	0,5	0,00	15,60 a	30,93 a	53,06 a	96,94 a
MIX	0,0	0,10 a	11,76 a	21,08 a	42,22 a	79,45 b
	0,5	0,02 a	14,77 a	26,04 a	47,54 a	87,22 a

Tabela 6.9: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Pb^{2+} nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis ($mg.kg^{-1}$)				
		0	200	400	800	1.600
		DTPA ($mg.kg^{-1}$)				
Pb	0,0	0,12 a	5,00 a	7,33 b	28,70 b	39,66 b
	0,5	0,41 a	5,85 a	19,30 a	50,50 a	78,85 a
MIX	0,0	0,00 a	2,00 a	2,64 b	8,42 b	67,10 a
	0,5	0,16 a	4,71 a	9,85 a	11,73 a	43,60 b
		Mehlich-1 ($mg.kg^{-1}$)				
Pb	0,0	1,32 a	84,85 a	133,00 a	132,66 b	102,66 b
	0,5	1,61 a	77,20 a	141,00 a	160,00 a	130,33 a
MIX	0,0	1,79 a	72,90 a	142,00 b	154,50 b	173,33 b
	0,5	1,75 a	78,85 a	153,00 a	194,66 a	204,66 a
		Mehlich-3 ($mg.kg^{-1}$)				
Pb	0,0	0,78 a	118,33 a	222,66 a	473,86 a	885,03 b
	0,5	2,74 a	108,66 a	236,33 a	481,50 a	915,43 a
MIX	0,0	3,22 a	102,73 a	184,63 a	285,96 b	515,03 a
	0,5	2,95 a	102,35 a	179,50 a	302,93 a	476,60 b

Tabela 6.10: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Zn²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores biodisponíveis após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	500	1.000	2.000	4.000
		DTPA (mg.kg⁻¹)				
Zn	0,0	0,23 a	98,56 a	198,33 a	264,50 a	623,50 a
	0,5	0,29 a	105,66 a	204,00 a	233,00 a	374,00 b
MIX	0,0	0,29 a	39,33 a	83,10 b	260,50 b	703,00 b
	0,5	0,25 a	36,00 a	121,66 a	305,00 a	828,50 a
		Mehlich-1 (mg.kg⁻¹)				
Zn	0,0	0,78 a	225,33 a	439,66 a	857,00 a	1396,33 a
	0,5	0,40 a	218,00 a	439,00 a	836,00 a	1255,33 b
MIX	0,0	0,82 a	243,33 a	453,33 a	908,33 a	1218,33 a
	0,5	1,11 a	222,33 a	443,66 a	798,33 b	1247,00 a
		Mehlich-3 (mg.kg⁻¹)				
Zn	0,0	2,44 a	216,96 a	436,60 a	900,53 a	1456,00 a
	0,5	0,80 a	225,36 a	434,50 a	806,00 a	1285,66 b
MIX	0,0	1,86 a	251,53 a	476,56 a	875,83 a	1369,50 b
	0,5	1,24 a	232,70 a	437,66 a	828,86 a	1540,00 a

De acordo com a tabela 6.11, as análises das variâncias dos diferentes extratores para a determinação de teores pseudo-totais dos metais pesados após o plantio da capim vetiver, mostra de uma maneira geral, os efeitos isolados dos fatores de variação: contaminante (íon no sistema monoelementar e multielementar) e nível (N_0 , N_1 , N_2 , N_3 e N_4) foram altamente significativos nos três extratores utilizados. Já o efeito de dose (sem EDTA e com EDTA) não foi significativo, ou seja; o quelante EDTA teve muita pouca influência nas frações do solo mais residuais (menos disponíveis). De um modo geral as interações significativas foram maiores nos extratores preconizados pela USEPA. O cádmio foi o metal que menos apresentou efeitos significativos (independente da fonte de variação).

As tabelas 6.12 a 6.14 mostram o efeito da aplicação do quelante EDTA dentro de cada extrator na presença ou ausência pretérita do EDTA no solo. De uma maneira geral e em acordo com as análises das variâncias efetuadas, praticamente não apresentaram os tratamentos com EDTA efeitos nas determinações dos diferentes extratores em relação a uma maior ou menor quantidade dos metais recuperados. Quando essa diferença aparece, em geral são nos tratamentos em sistema multielementar, apresentando valores de recuperação iônica maiores nos tratamentos sem a aplicação inicial no solo do quelante EDTA. Mostrando assim, desta forma, que em sistema competitivo, e conseqüentemente pelo próprio efeito de massa, o quelante disponibiliza maiores quantidades de metais para as frações biodisponíveis, abaixando assim as concentrações pseudo-totais nestes tratamentos. Fato este, muito pouco observado quando em análises das unidades experimentais que foram contaminadas em sistema isolado.

Tabela 6.11: Análise de variância dos diferentes extratores para a determinação de teores pseudo-totais de metais pesados após o plantio da capim vetiver. Tabela de ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância					
Água Régia					
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
Contaminante	1	-	**	**	**
Nível	4	-	**	**	**
Dose	1	-	n.s.	n.s.	**
Contaminante*Nível	4	-	**	**	**
Contaminante*Dose	1	-	n.s.	**	**
Nível*Dose	4	-	n.s.	n.s.	*
Contaminante*Nível*Dose	4	-	n.s.	*	n.s.
CV %			10,52	6,39	1,38
EPA 3051					
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
Contaminante	1	-	n.s.	**	**
Nível	4	-	**	**	**
Dose	1	-	n.s.	n.s.	n.s.
Contaminante*Nível	4	-	**	**	**
Contaminante*Dose	1	-	n.s.	**	n.s.
Nível*Dose	4	-	**	*	n.s.
Contaminante*Nível*Dose	4	-	n.s.	**	**
CV %			9,66	6,56	1,73
EPA 3051 Modificado					
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
Contaminante	1	-	**	**	**
Nível	4	-	**	**	**
Dose	1	-	**	n.s.	*
Contaminante*Nível	4	-	n.s.	**	**
Contaminante*Dose	1	-	**	**	**
Nível*Dose	4	-	**	**	*
Contaminante*Nível*Dose	4	-	**	**	n.s.
CV %			7,2	6,39	1,5

Tabela 6.12: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Cd²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores pseudo-totais após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	5	10	20	40
		Água Régia (mg.kg⁻¹)				
Cd	0,0	3,32 a	8,64 a	10,97 a	17,77 a	34,03 a
	0,5	3,27 a	7,55 a	10,9 a	18,33 a	32,30 a
MIX	0,0	3,73 a	9,24 a	9,74 a	17,40 a	26,57 a
	0,5	3,94 a	7,35 a	10,73 a	15,33 a	24,60 a
		EPA 3051 (mg.kg⁻¹)				
Cd	0,0	1,95 a	5,31 a	7,26 a	13,11 a	26,61 a
	0,5	1,56 a	5,01 a	8,58 a	13,89 a	24,78 b
MIX	0,0	3,64 a	7,73 a	8,87 a	13,9 a	24,25 a
	0,5	3,15 a	4,83 b	9,33 a	14,95 a	22,65 a
		EPA 3051 Modificado (mg.kg⁻¹)				
Cd	0,0	2,33 a	5,38 a	6,86 a	13,4 a	24,00 a
	0,5	2,36 a	5,00 a	7,98 a	13,5 a	22,93 a
MIX	0,0	3,36 a	6,67 a	7,55 b	13,35 b	21,9 b
	0,5	3,42 a	5,87 a	10,12 a	16,45 a	24,85 a

Tabela 6.13: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Pb²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores pseudo-totais após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	200	400	800	1.600
		Água Régia (mg.kg⁻¹)				
Pb	0,0	0,00 a	159,67 a	315,33 a	653,67 a	1218,00 a
	0,5	0,00 a	158,67 a	315,00 a	650,00 a	1287,00 a
MIX	0,0	3,73 a	158,67 a	298,67 a	655,33 a	1169,33 a
	0,5	0,00 a	151,33 a	312,67 a	567,33 b	1094,33 b
		EPA 3051 (mg.kg⁻¹)				
Pb	0,0	2,88 a	148,67 a	292,00 a	607,00 a	1189,67 a
	0,5	3,33 a	147,33 a	301,33 a	643,67 a	1212,00 a
MIX	0,0	0,00 a	150,33 a	291,67 a	558,00 a	986,5 a
	0,5	0,00 a	152,33 a	302,33 a	539,33 b	852,33 b
		EPA 3051 Modificado (mg.kg⁻¹)				
Pb	0,0	5,55 a	119,00 a	227,33 a	461,00 b	878,00 a
	0,5	5,45 a	114,00 a	234,33 a	503,00 a	914,67 a
MIX	0,0	0,00 a	116,67 a	222,00 b	533,67 a	1030,67 a
	0,5	0,00 a	117,67 a	284,67 a	558,00 a	854,67 b

Tabela 6.14: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Zn²⁺ nos diferentes extratores para determinação dos teores pseudo-totais após o cultivo do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05.

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	500	1.000	2.000	4.000
		Água Régia (mg.kg⁻¹)				
Zn	0,0	17,60 a	361,67 a	717,33 a	1268,67 a	2064,33 a
	0,5	17,80 a	335,50 a	716,50 a	1367,00 a	1884,63 a
MIX	0,0	30,93 a	408,67 a	643,43 a	1468,00 a	2346,00 a
	0,5	30,50 a	348,67 b	663,67 a	1186,00 b	1708,00 b
		EPA 3051 (mg.kg⁻¹)				
Zn	0,0	7,38 a	297,00 a	569,70 a	1134,00 a	1701,00 a
	0,5	8,73 a	294,30 a	582,60 a	1075,63 a	1521,00 b
MIX	0,0	14,10 a	340,00 a	629,00 a	1260,33 a	1671,50 b
	0,5	11,52 b	333,33 a	645,00 a	1113,33 b	1974,00 a
		EPA 3051 Modificado (mg.kg⁻¹)				
Zn	0,0	11,93 a	250,67 a	483,00 a	904,50 a	1456,67 a
	0,5	11,15 a	243,00 a	463,00 a	677,00 b	1241,67 b
MIX	0,0	12,43 a	283,67 a	521,33 a	1221,00 a	1696,50 a
	0,5	11,73 a	263,33 a	623,33 a	1192,00 a	1779,50 a

As tabelas 6.15 a 6.20 mostram o efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com os metais pesados estudados nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações dos referidos íons antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Em relação ao Cd^{2+} (tabela 6.15), nota-se que houve, de maneira geral, um decréscimo das concentrações biodisponíveis, bem como, nas concentrações pseudo-totais, tanto nos sistemas monoelementares como nos sistemas multielementares, com ou sem a aplicação do quelante EDTA ao solo depois da coleta do capim vetiver. Em alguns tratamentos (na maioria quando o quelante EDTA não estava presente), foram apresentados alguns pequenos aumentos das concentrações após o cultivo. De acordo com as tabelas 6.19 e 6.20, para o Cd^{2+} , os coeficientes de correlação linear simples (CCLS) entre os extratores biodisponíveis foram baixos (0,6 DTPA x Mehlich-1; 0,7 DTPA x Mehlich-3 e 0,9 Mehlich-1 x Mehlich-3 a $p \leq 0,001$), porém entre os extratores pseudo-totais foram altos (0,9 para todas as interações EPA 3051 x EPA 3051-M x Água Régia a $p \leq 0,001$). Estes resultados mostram que os extratores ácidos (Mehlich-1 e Mehlich-3) possuem um comportamento similar ao atacar a matriz do solo, visando a determinação da disponibilização dos cádmio. Já para as concentrações pseudo-totais, todos os extratores se mostraram eficientes.

Em relação ao Ni^{2+} (tabela 6.16), também houve uma tendência de decréscimo das concentrações biodisponíveis após a colheita do capim vetiver. Em relação a este elemento, houve uma tendência nos níveis de contaminação menores (35 e 70 mg.kg^{-1}) de apresentar concentrações um pouco menores do íon após a colheita em relação ao período antes do plantio do capim vetiver. Os CCLS para o Ni biodisponível (tabela 6.20) foram melhores do que as apresentadas para o Cd^{2+} (0,8 DTPA x Mehlich-1; 0,8 DTPA x Mehlich-3 e 0,9 Mehlich-1 x Mehlich-3 a $p \leq 0,001$), novamente mostrando o comportamento similar dos extratores ácidos. Por problemas operacionais do ICP da Embrapa Solos, não foi possível determinar as concentrações pseudo-totais do Ni^{2+} .

Em relação ao Pb^{2+} (tabela 6.17), nota-se que ocorreu uma grande tendência de aumentos de concentrações biodisponíveis nos dois sistemas (monoelementares e multielementares), quando se usou ou não o agente quelante EDTA, principalmente quando não se usou o EDTA. Em relação aos teores pseudo-totais, houve uma tendência nos tratamentos com o EDTA de diminuição das concentrações após a coleta do capim vetiver. De acordo com as tabelas 6.19 e 6.20, para o Pb^{2+} , os coeficientes de correlação linear simples (CCLS) entre os extratores biodisponíveis foram baixos (0,5 DTPA x

Mehlich-1; 0,8 DTPA x Mehlich-3 e 0,5 Mehlich-1 x Mehlich-3 a $p \leq 0,001$), porém entre os extratores pseudo-totais foram altos (0,9 para todas as interações EPA 3051 x EPA 3051-M x Água Régia a $p \leq 0,001$). Os resultados em relação aos outros metais pesados de interesse estudados neste pesquisa, mostram que os extratores ácidos (Mehlich-1 e Mehlich-3) não possuíram desta vez boa correlação entre si visando a determinação da disponibilização do chumbo e que o extrator DTPA foi o menos eficiente para o Pb entre os metais analisados. Já para as concentrações pseudo-totais, todos os extratores se mostraram eficientes.

Por se tratar de um metal de comportamento complexo no sistema solo, algumas considerações sobre estas possíveis incoerências são descritas a seguir.

Poucos trabalhos inferem sobre as formas disponíveis de Pb no solo, bem como sua química na solução do solo (TILLS & ALLOWAY, 1983). Segundo esses autores, as baixas concentrações de Pb na solução do solo em relação ao teor pseudo-total no solo (como o observado neste experimento), deve-se a complexação, à baixa solubilidade e à relativa característica de imobilidade deste elemento nos solos. A solubilidade do Pb dependerá da espécie iônica que conforme CAO *et al.* (2003), obedece a seguinte ordem: $PbO > PbCO_3 > Pb_3(CO_3)_2(OH)_2 > PbSO_4 > PbHPO_4 > Pb_5(PO_4)_3OH > Pb_5(PO_4)_3Cl$. Logicamente a solubilidade do complexo iônico na solução do solo está diretamente relacionada à disponibilidade e a absorção do metal pela planta. Portanto em solos contaminados cuja concentração de um determinado elemento está muito alta na solução do solo, torna-se importante determinar espécies iônicas presentes na solução do solo para quantificar sua mobilidade no solo e sua disponibilidade às plantas, o que não foi realizado neste experimento, pois esta seria uma melhor saída para o entendimento deste metal neste solo.

A concentração de Pb na solução do solo é inversamente proporcional ao valor de pH. Em baixo pH (3,9 a 4,7), o chumbo é encontrado principalmente na forma Pb^{2+} (forma iônica livre). Em solos com pH de 6,02 a 8,25, contaminado por Pb e outros metais WU *et al.* (2000) observaram que a forma predominante de Pb na solução do solo foi $Pb_3(OH)_4^{2+}$, seguida por $PbOH^{3+}$, usando o modelador MINEQL.

Uma das principais dificuldades da fitoextração está em manter alta concentração de Pb na solução do solo, já que para a maioria dos solos estudados por vários autores citados por PEREIRA, (2005), apresentam, na solução do solo, teores de Pb menores que 0,1% do teor total, limitando a fitoextração. No presente experimento, a aplicação pretérita do quelante EDTA, foi capaz de aumentar em muito as concentrações biodisponíveis nos

níveis de contaminação mais baixos (200 e 400 mg.kg⁻¹). Já para as concentrações mais altas (800 e 1600 mg.kg⁻¹) a eficiência da transferência entre as fases pseudo-total e disponível foi muito mais limitada. Este fato pode ter ocorrido em decorrência da baixa relação quelante:metal, onde se manteve uma única dose de aplicação do EDTA (0,5 g.kg⁻¹ de solo) em todos os níveis de contaminação propostos, e esta concentração de quelante teria sido insuficiente para complexar a enorme quantidade de chumbo presente nas contaminações mais altas. Outra hipótese levantada para as baixas concentrações biodisponíveis do Pb mesmo com a aplicação do quelante EDTA, poderia ser atribuída à competição existente entre o elemento em questão e outros, como: Fe²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Co²⁺. A concentração do Pb no solo é bastante inferior a de ferro, o que favoreceria a formação dos complexos FeEDTA⁻ em detrimento aos complexos PbEDTA⁻² (GEEBELEN *et al.*, 2002). PEREIRA, (2005) estudando o potencial fitorremediador das culturas feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em um latossolo vermelho contaminado com chumbo, observou que quanto à análise química dos principais íons de interesse presentes na solução do solo em seu experimento, o Pb (contaminado nos níveis: 0; 100; 200; 350; 1200 e 2400 mg.kg⁻¹) e o Fe, ficaram entre os íons mais influenciados pelo tratamento com a aplicação do quelante EDTA (0,5 g.kg⁻¹). Houve em sua experimentação grande aumento desses elementos na solução do solo quando aplicado o EDTA. Na presença do EDTA, os teores de Pb na solução aumentaram até a dose de 1200 mg.kg⁻¹, diminuindo na última dose e o inverso aconteceu com o ferro. Tal fato refletiu claramente na menor absorção do Pb pelas plantas e ainda nas baixas correlações de Pb extraído por Mehlich-3 e DTPA e baixas concentrações do elemento nas plantas. Este fato deve-se provavelmente a forte afinidade do Fe e do Pb pelo EDTA e aos seus teores presentes no solo. Conforme BACCAN *et al.* (2001), dentre os metais presentes no solo, o ferro e o chumbo apresentam elevadas constantes de formação para complexação com o íon EDTA. Em consequência, a eficiência do EDTA, em formar complexo com o Pb, pode ser reduzida pela presença de outros elementos que possuem afinidade por ele tais como já citado anteriormente: Fe²⁺, Cu²⁺, Al³⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ e Co²⁺, diminuindo substancialmente a quantidade do DTPA livre (GREBELEN *et al.*, 2002). Quando o Pb encontra-se em menor concentração no solo, a formação do complexo FeEDTA⁻ é favorecida em relação ao complexo PbEDTA⁻². Em altas concentrações de Pb no solo, o inverso poderá ocorrer. Portanto, dependendo da concentração em que se encontram, o Pb e o Fe podem competir entre si para a formação de complexos com

EDTA⁴⁻. Este é um fato muito importante em latossolos brasileiros que apresentam naturalmente altos teores de ferro, exceto para o Latossolo Amarelo.

Outro importante íon competidor com o Pb pelo quelante EDTA é o Ca, com favorecimento da formação de complexos de EDTA com o segundo elemento. De acordo com NOWACK *et al.* (2006), na ausência do Ca o EDTA seria hábil em extrair a maior parte do Pb em pH acima de 8. Quando o Ca trocável está presente, a extração de Pb é grandemente reduzida acima do pH 6 devido à co-extração de Ca e competição entre Ca e Pb pelo EDTA. O largo excesso de Ca efetivamente co-extraído frustra a mobilização do Pb. Apesar da constante de estabilidade entre o EDTA e Ca (10,81) ser inferior a do quelante com o Pb (18,00), a alta concentração e solubilidade de Ca²⁺ torna o íons um poderoso competidor para metais pesados em pH próximo da neutralidade (FIORI, 2008).

Em relação ao Zn²⁺, a tabela 6.18 mostra, de maneira geral, um decréscimo das concentrações biodisponíveis, bem como, nas concentrações pseudo-totais, tanto nos sistemas monoelementares como nos sistemas multielementares, com ou sem a aplicação do quelante EDTA ao solo depois da coleta do capim vetiver. Em alguns tratamentos sem a aplicação do EDTA, foram apresentados alguns pequenos aumentos das concentrações após o cultivo. De acordo com as tabelas 6.19 e 6.20, para o Zn²⁺, os coeficientes de correlação linear simples (CCLS) entre os extratores biodisponíveis foram altos (0,9 para todas as interações DTPA x Mehlich-1 x Mehlich-3 a p ≤0,001). Os extratores pseudo-totais também foram altos (0,9 para todas as interações EPA 3051 x EPA 3051-M x Água Régia a p ≤0,001). Estes resultados mostram que para o Zinco, todos os extratores (biodisponíveis ou pseudo-totais) possuem boas correlações entre si.

O processo de extração de zinco em solos vem evoluindo ao longo dos anos, mas os seus resultados ainda são controversos. Vários extratores tem sido propostos e testados para este metal e atualmente, os mais importantes são as soluções de HCl 0,1 mol_c.L⁻¹ (WEAR & SOMMER, 1947), EDTA (VIRO, 1955) DTPA (LINDSAY & NORVELL, 1978), Mehlich-1 (MEHLICH, 1953) e Mehlich-3 (MEHLICH, 1984). RAIJ & BATAGLIA (1991), realizou uma revisão de quinze trabalhos com correlacionavam vários extratores entre si (incluindo esses cinco extratores) e com a absorção por plantas e os resultados não permitiram concluir qual o extrator seria o melhor. Vários autores no Brasil, testaram em condições dos solos brasileiros, estes principais extratores indicados atualmente na literatura. RIBEIRO & SARABIA (1984), demonstraram que para solos de Minas Gerais, a superioridade do EDTA sobre o extrator Mehlich-1. No trabalho de LANTMANN & MEURER (1982), trabalhando com solos do Rio Grande do Sul, ficou evidenciada a

superioridade da extração com EDTA sobre o HCl 0,1 mol_c.L⁻¹ e o extrator Mehlich-1, se excluídas dos cálculos de correlações as amostras que receberam aplicação de zinco. BATAGLIA & RAIJ (1989), concluíram que os principais extratores propostos visando avaliar a disponibilidade de micronutrientes, prestaram-se bem para avaliar a fitodisponibilidade de Zn. Entretanto, PAULA *et al.*, (1991), acharam que o extrator Mehlich-1 foi o melhor e o DTPA o pior trabalhando com quatro solos de várzea de Minas Gerais, com deferentes quantidades aplicadas de zinco. BATAGLIA & RAIJ (1994), avaliaram as soluções extratoras DTPA, HCL 0,1 mol_c.L⁻¹, Mehlich-1 e EDTA na avaliação da fitodisponibilidade de zinco em amostras superficiais de 26 solos, abrangendo grande amplitude de variação em relação à acidez, CTC, matéria orgânica e textura, usando como planta teste o milho, e concluíram que o DTPA apresentou coeficientes de correlação ligeiramente superiores aos demais extratores, e que o DTPA também foi superior aos demais extratores testados na discriminação do efeito de calagem sobre a disponibilidade do zinco no solo.

A disponibilidade do elemento químico pode ser avaliada usando extrator químico, no qual a quantidade extraída é correlacionada com o acúmulo ou com a concentração do elemento nas plantas. Na verdade, o melhor extrator para determinar a quantidade e concentrações fitodisponíveis dos metais pesados para as plantas é a própria planta de interesse proposta a ser utilizada no projeto de recuperação ambiental da área contaminada. A absorção dos elementos traços pela planta é governada por vários processos. Devido à complexidade, pode-se explicar os vários resultados encontrados por diversos autores em relação à capacidade de alguns extratores químicos de prever a disponibilidade do elemento-traço (GOMES, 1996). Estudos no Brasil testando vários extratores e correlações destes com as plantas de interesse ainda são incipientes, e os resultados na literatura são bastante controversos. Para que o extrator seja considerado eficiente em detectar o teor fitodisponível, ele deverá apresentar altas correlações entre o teor do metal no solo e seu teor na planta. MATTIAZZO, *et al.* (2001), realizaram uma ampla revisão sobre a eficiência dos extratores utilizados para estimar a fitodisponibilidade e concluíram que, com exceção de Cu e Zn, ainda não existe um extrator que apresente correlação adequada com os teores de elementos absorvidos pelas plantas. Segundo BERTONCINI (2002), a principal dificuldade na escolha do extrator é a variação da sua eficiência conforme a quantidade e o tipo de elemento presente na massa contaminada, o processo de obtenção do resíduo, o tipo de solo, a presença de outras espécies químicas e a espécie vegetal em questão.

Tabela 6.15: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Cd²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Época	Níveis (mg.kg ⁻¹)					
				0	5	10	20	40	
				Teores Biodisponíveis					
				(mg.kg⁻¹)					
Cd	DTPA	0,0	AP	0,00	0,45	0,78	1,63	3,83	
			DP	0,00	0,74	0,91	1,26	1,32	
	Mehlich-1	0,0	AP	0,00	2,71	4,65	9,64	19,70	
			DP	0,00	2,28	4,73	6,91	22,55	
	Mehlich-3	0,0	AP	0,00	1,89	3,23	4,38	19,00	
			DP	0,00	2,70	4,09	9,79	20,00	
	DTPA	0,5	AP	0,00	0,73	1,07	2,21	4,55	
			DP	0,00	0,57	1,09	1,92	3,63	
	Mehlich-1	0,5	AP	0,00	3,80	6,05	11,40	24,90	
			DP	0,00	2,92	5,50	10,14	21,33	
	Mehlich-3	0,5	AP	0,00	3,75	6,33	12,40	26,20	
			DP	0,00	2,68	4,84	10,16	20,23	
DTPA	0,0	AP	0,00	0,54	0,56	0,68	11,30		
		DP	0,00	0,05	0,10	0,85	5,97		
Mehlich-1	0,0	AP	0,00	4,44	6,03	11,10	25,20		
		DP	0,00	2,23	4,89	11,51	14,95		
Mehlich-3	0,0	AP	0,00	2,17	3,64	5,07	23,40		
		DP	0,00	2,69	3,25	6,04	13,74		
MIX	DTPA	0,5	AP	0,00	0,39	0,55	6,45	13,00	
			DP	0,00	0,04	0,09	0,96	7,38	
	Mehlich-1	0,5	AP	0,00	2,72	4,34	14,60	15,60	
			DP	0,00	2,36	4,73	8,27	13,23	
	Mehlich-3	0,5	AP	0,00	2,50	4,48	19,40	25,80	
			DP	0,00	1,94	3,62	7,22	15,77	
					Teores Pseudo-Totais				
					(mg.kg⁻¹)				
Cd	AR	0,0	AP	4,67	10,20	12,80	21,10	37,80	
			DP	3,32	8,64	10,96	17,76	34,03	
	EPA 3051	0,0	AP	3,52	9,06	11,20	19,20	34,30	
			DP	1,95	5,31	7,26	13,11	26,61	
	EPA 3052 M	0,0	AP	4,71	9,02	11,30	19,90	33,90	
			DP	2,33	5,38	6,86	13,40	24,00	
	AR	0,5	AP	4,14	8,54	12,50	21,50	40,50	
			DP	3,27	7,55	10,90	18,13	32,30	
	EPA 3051	0,5	AP	4,13	8,99	12,00	20,90	33,30	
			DP	1,56	5,01	8,58	13,89	24,78	
	EPA 3051 M	0,5	AP	4,22	9,42	12,10	20,60	35,40	
			DP	2,36	5,00	7,97	13,50	22,93	
AR	0,0	AP	4,76	8,39	10,00	14,70	26,20		
		DP	3,72	9,24	9,74	17,40	26,56		
EPA 3051	0,0	AP	3,37	8,07	8,64	13,60	25,80		
		DP	3,64	7,73	8,87	13,90	24,25		
EPA 3051 M	0,0	AP	4,96	9,49	9,76	14,80	26,70		
		DP	3,35	6,67	7,55	13,35	21,90		
MIX	AR	0,5	AP	3,72	8,60	9,72	23,40	29,70	
			DP	3,93	7,35	10,73	15,33	24,90	
	EPA 3051	0,5	AP	4,36	8,56	9,89	20,90	25,00	
			DP	3,15	4,83	9,33	14,95	22,65	
	EPA 3051 M	0,5	AP	3,85	8,91	10,60	22,90	28,70	
			DP	3,41	5,87	10,11	16,45	24,85	

Tabela 6.16: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Ni²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Época	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
				0	5	10	20	40
				Teores Biodisponíveis				
				(mg.kg ⁻¹)				
Ni	DTPA	0,0	AP	0,00	3,81	8,11	16,70	55,30
			DP	0,00	4,02	6,29	16,20	30,70
	Mehlich-1	0,0	AP	0,00	6,71	15,20	43,30	102,00
			DP	0,00	7,98	14,13	29,16	59,93
	Mehlich-3	0,0	AP	0,00	5,80	37,70	38,60	108,00
			DP	0,00	10,20	18,30	41,03	77,19
	DTPA	0,5	AP	0,00	10,20	17,60	29,30	48,50
			DP	0,04	11,25	23,65	37,20	60,00
	Mehlich-1	0,5	AP	0,00	10,50	18,10	45,30	124,00
			DP	0,14	13,66	27,60	41,86	87,25
	Mehlich-3	0,5	AP	0,00	15,50	29,40	56,50	113,00
			DP	0,00	15,60	90,93	53,06	96,94
DTPA	0,0	AP	0,00	8,17	13,20	16,20	41,80	
		DP	0,03	1,65	3,30	10,14	25,06	
Mehlich-1	0,0	AP	0,00	17,30	32,80	72,80	145,00	
		DP	0,00	9,68	18,33	38,40	86,45	
Mehlich-3	0,0	AP	0,00	9,58	22,90	36,50	143,00	
		DP	0,10	11,76	21,08	42,22	79,45	
DTPA	0,5	AP	0,00	6,79	14,10	25,40	44,10	
		DP	0,03	3,50	10,01	15,33	22,60	
Mehlich-1	0,5	AP	0,00	9,75	19,20	40,10	93,20	
		DP	0,14	12,36	23,36	39,96	60,56	
Mehlich-3	0,5	AP	0,00	13,40	25,50	94,10	145,00	
		DP	0,02	14,77	26,04	47,57	87,20	

Tabela 6.17: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Pb²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Época	Níveis (mg.kg ⁻¹)					
				0	5	10	20	40	
Teores Biodisponíveis									
(mg.kg⁻¹)									
Pb	DTPA	0,0	AP	0,00	19,20	37,80	102,00	218,00	
			DP	0,12	5,00	7,33	28,70	39,66	
	Mehlich-1	0,0	AP	1,51	32,00	62,40	71,00	77,10	
			DP	1,32	84,85	133,00	132,66	102,66	
	Mehlich-3	0,0	AP	1,64	63,90	172,00	365,00	694,00	
			DP	0,78	118,33	222,66	473,86	885,03	
	DTPA	0,5	AP	0,00	18,30	39,70	111,00	233,00	
			DP	0,41	5,85	19,30	50,50	78,85	
	Mehlich-1	0,5	AP	1,40	11,30	104,00	157,00	288,40	
			DP	1,61	77,20	141,00	160,00	130,33	
	Mehlich-3	0,5	AP	2,62	113,00	231,00	492,00	1029,00	
			DP	2,74	108,66	236,66	481,50	915,43	
DTPA	0,0	AP	0,31	3,80	13,70	15,00	26,40		
		DP	0,00	2,00	2,64	8,42	67,10		
Mehlich-1	0,0	AP	2,29	11,10	66,70	78,50	94,50		
		DP	1,79	72,90	142,00	154,50	173,33		
Mehlich-3	0,0	AP	0,00	63,40	148,00	213,00	509,00		
		DP	3,22	102,73	184,63	285,96	515,03		
MIX	DTPA	0,5	AP	0,00	12,10	21,20	29,40	35,30	
			DP	0,16	4,71	9,58	11,73	43,60	
	Mehlich-1	0,5	AP	1,39	82,50	124,00	151,00	159,00	
			DP	1,75	78,85	153,00	194,66	204,66	
	Mehlich-3	0,5	AP	2,92	99,60	220,00	381,00	701,00	
			DP	2,95	102,35	179,50	302,93	476,60	
	Teores Pseudo-Totais								
	(mg.kg⁻¹)								
	Pb	AR	0,0	AP	0,00	136,00	263,00	661,00	1108,00
				DP	0,00	159,66	315,33	653,66	1218,00
		EPA 3051	0,0	AP	0,00	126,00	272,00	556,00	1079,00
				DP	2,88	148,66	292,00	607,00	1189,66
EPA 3052 M		0,0	AP	0,00	132,00	263,00	569,00	1067,00	
			DP	5,55	119,00	227,33	461,00	878,00	
AR		0,5	AP	0,00	141,00	340,00	715,00	1307,00	
			DP	0,00	158,66	315,00	650,00	1287,00	
EPA 3051		0,5	AP	0,00	151,00	312,00	638,00	1251,00	
			DP	3,30	147,33	301,33	643,66	1212,00	
EPA 3051 M		0,5	AP	0,00	162,00	322,00	640,00	1285,00	
			DP	5,47	114,00	234,33	503,00	914,66	
MIX	AR	0,0	AP	0,00	131,00	284,00	544,00	912,00	
			DP	0,00	158,66	298,66	655,33	1169,33	
	EPA 3051	0,0	AP	0,00	137,00	268,00	568,00	884,00	
			DP	0,00	150,33	297,66	558,00	986,50	
	EPA 3051 M	0,0	AP	0,00	142,00	260,00	539,00	860,00	
			DP	0,00	116,66	222,00	533,66	1030,66	
	AR	0,5	AP	0,00	160,00	310,00	729,00	1159,00	
			DP	0,00	151,33	312,66	567,33	1094,33	
	EPA 3051	0,5	AP	0,00	157,00	290,00	675,00	1084,00	
			DP	0,00	152,33	302,33	539,33	852,33	
	EPA 3051 M	0,5	AP	0,00	162,00	311,00	745,00	1099,00	
			DP	0,00	117,66	284,66	558,00	854,66	

Tabela 6.18: Efeito da aplicação do quelante EDTA no solo contaminado com Zn²⁺ nos teores biodisponíveis e pseudo-totais nos diferentes extratores em contraste com as concentrações do referido íon antes do plantio (AP) e depois do plantio (DP) do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Tratamento	Extrator	Dose EDTA (g)	Época	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
				0	5	10	20	40
				Teores Biodisponíveis (mg.kg⁻¹)				
Zn	DTPA	0,0	AP	0,80	129,00	166,00	238,00	515,00
			DP	0,23	98,56	198,33	264,00	623,50
	Mehlich-1	0,0	AP	2,06	286,00	377,00	1400,00	1958,00
			DP	0,78	216,96	439,66	857,00	1396,33
	Mehlich-3	0,0	AP	2,16	171,00	517,00	1058,00	1916,00
			DP	2,44	225,33	436,60	900,53	1456,00
	DTPA	0,5	AP	0,59	122,00	178,00	380,00	1953,00
			DP	0,29	105,66	204,00	233,00	374,00
	Mehlich-1	0,5	AP	1,68	205,00	609,00	1261,00	1978,00
			DP	0,40	218,00	439,00	836,00	1255,00
	Mehlich-3	0,5	AP	1,59	322,00	686,00	1684,00	2329,00
			DP	0,80	225,36	434,00	806,00	1285,66
MIX	DTPA	0,0	AP	2,37	129,00	139,00	145,00	832,00
			DP	0,29	39,33	83,10	260,50	703,00
	Mehlich-1	0,0	AP	1,32	372,00	648,00	1202,00	2119,00
			DP	0,82	243,33	453,33	908,33	1218,33
	Mehlich-3	0,0	AP	0,76	210,00	458,00	650,00	2233,00
			DP	1,86	251,53	476,56	875,83	1369,50
	DTPA	0,5	AP	0,26	90,90	147,00	658,00	1160,00
			DP	0,25	36,00	121,66	305,00	828,50
	Mehlich-1	0,5	AP	4,95	260,00	432,00	1344,00	1562,00
			DP	1,11	222,33	437,66	798,33	1247,00
	Mehlich-3	0,5	AP	0,38	292,00	523,00	1887,00	2707,00
			DP	1,24	232,70	443,66	828,86	1540,00
				Teores Pseudo-Totais (mg.kg⁻¹)				
Zn	AR	0,0	AP	37,80	423,00	806,00	1752,00	2704,00
			DP	17,60	361,66	717,33	1268,66	2064,33
	EPA 3051	0,0	AP	15,00	376,00	719,00	1637,00	2256,00
			DP	7,38	297,00	569,70	1134,00	1701,00
	EPA 3051 M	0,0	AP	14,80	352,00	682,00	1619,00	2283,00
			DP	11,93	250,66	483,00	904,50	1456,66
	AR	0,5	AP	18,50	467,00	894,00	2061,00	2900,00
			DP	17,80	335,50	716,20	1367,00	1884,63
	EPA 3051	0,5	AP	17,50	421,00	796,00	1837,00	2475,00
			DP	8,73	294,30	582,60	1075,63	1521,00
	EPA 3052 M	0,5	AP	16,90	410,00	828,00	1798,00	2579,00
			DP	11,15	243,00	463,00	677,00	1241,66
MIX	AR	0,0	AP	53,60	510,00	719,00	1322,00	2315,00
			DP	30,93	408,66	653,43	1468,00	2346,00
	EPA 3051	0,0	AP	17,00	396,00	666,00	1285,00	2281,00
			DP	14,10	340,00	629,00	1260,33	1671,50
	EPA 3051 M	0,0	AP	15,60	408,00	633,00	1247,00	2246,00
			DP	12,43	283,66	521,33	1221,00	1696,50
	AR	0,5	AP	2,76	436,00	649,00	2028,00	2985,00
			DP	30,50	348,66	663,66	1186,00	1708,00
	EPA 3051	0,5	AP	16,10	397,00	585,00	1923,00	2523,00
			DP	11,51	333,33	645,00	1113,33	1974,00
	EPA 3051 M	0,5	AP	10,90	417,00	629,00	1898,00	2745,00
			DP					

Tabela 6.19: Coeficientes de correlações lineares simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos Água Régia AR, EPA 3051 e EPA 3051 Modificado após a colheita do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

Método de Extração	Cd		Pb		Zn	
	(mg.kg ⁻¹)					
	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR	EPA 3051	AR
EPA 3051	1,0**	0,9**	1,0**	0,9*	1,0**	0,9**
EPA 3051 M	0,9**	0,9**	0,9*	0,9**	0,9**	0,9**

Tabela 6.20: Coeficientes de correlações lineares simples para a determinação dos teores de cada metal pesado entre métodos DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 após a colheita do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

	Cd		Ni		Pb		Zn	
	(mg.kg ⁻¹)							
	M-1	M-3	M-1	M-3	M-1	M-3	M-1	M-3
DTPA	0,6**	0,7**	0,8**	0,8**	0,5**	0,8**	0,9**	0,9**
M-1	1,0**	0,9**	1,0**	0,9**	1,0**	0,5**	1,0**	0,9**

Tabela 6.21: Coeficientes de correlações lineares simples para a determinação entre os teores de Cd, Ni, Pb e Zn obtidos pelos extratores químicos DTPA, Mehlich-1 e Mehlich-3 e os teores na parte aérea e raiz do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) cultivado em solo com e sem a aplicação de EDTA e com doses crescentes de contaminação desses metais pesados.

	DTPA	M-1	M-3
Cd (mg.kg⁻¹)			
Parte Aérea	0,8 **	0,3 ^{n.s}	0,4 *
Raiz	0,7 **	0,6 **	0,6 **
Ni (mg.kg⁻¹)			
Parte Aérea	0,2 ^{n.s}	0,5 **	0,5 **
Raiz	0,3 ^{n.s}	0,6 **	0,6 **
Pb (mg.kg⁻¹)			
Parte Aérea	0,8 **	0,6 **	0,6 **
Raiz	0,8 **	0,6 **	0,8 **
Zn (mg.kg⁻¹)			
Parte Aérea	0,8 **	0,8 **	0,8 **
Raiz	0,8 **	0,8 **	0,8 **

Tabela 6.22: Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas concentrações de metais da Massa Seca da Parte Aérea do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Massa Seca da Parte Aérea					
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn
Contaminante	1	**	**	**	*
Nível	4	**	**	**	**
Dose	1	n.s.	**	**	**
Contaminante*Nível	4	**	**	**	*
Contaminante*Dose	1	n.s.	**	**	n.s.
Nível*Dose	4	**	**	**	**
Contaminante*Nível*Dose	4	**	**	**	*
CV %		47,67	34,61	21,05	25,77

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0,0	1,47 a	9,36 a	12,25 a	21,42 a	42,00 a
	0,5	0,00 a	7,82 a	9,04 a	20,15 a	34,50 a
MIX	0,0	4,00 a	13,41 a	23,60 a	183,00 a	368,50 a
	0,5	0,00 a	8,19 a	28,75 a	126,50 a	376,00 a
Cd	0,0	0,00 a	2,98 a	2,87 a	3,47 a	4,32 a
	0,5	0,00 a	2,61 a	2,66 a	3,09 a	4,92 a
MIX	0,0	0,00 a	3,64 a	5,53 a	23,50 a	97,00 b
	0,5	0,00 a	4,87 a	12,60 a	29,60 a	205,00a
Pb	0,0	0,00 a	34,40 a	68,20 a	94,13 b	92,50 b
	0,5	0,00 a	39,75 a	76,76 a	106,00 a	98,33 a
MIX	0,0	0,00 a	8,32 a	14,95 a	29,00 a	138,66 a
	0,5	0,00 a	18,50 a	23,70 a	22,45 a	150,33 a
Zn	0,0	26,60 a	402,33 a	536,00 a	2.878,33 a	14.420,00 b
	0,5	23,40 a	392,33 a	924,60 a	2.938,00 a	20.775,00 a
MIX	0,0	25,83 a	395,33 b	644,00 a	4.373,00 a	12.255,00 b
	0,5	30,13 a	474,00 a	1.337,00a	3.684,00 a	22.665,00 a

Tabela 6.23: Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas concentrações de metais da Massa Seca das Raízes do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Massa Seca das Raízes						
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn	
Contaminante	1	**	**	**	*	
Nível	4	**	**	**	**	
Dose	1	**	*	**	**	
Contaminante*Nível	4	**	**	**	*	
Contaminante*Dose	1	**	**	n.s.	n.s.	
Nível*Dose	4	**	**	**	**	
Contaminante*Nível*Dose	4	**	**	n.s.	*	
CV %		15,86	18,91	24,31	25,77	

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0,0	11,65 a	50,75 a	72,60 a	83,35 a	120,00 a
	0,5	11,08 a	21,45 b	24,60 b	70,00 b	104,40 b
MIX	0,0	10,33 a	48,25 a	56,23 a	175,33 a	359,50 b
	0,5	15,10 a	29,90 a	53,40 a	140,00 a	422,50 a
Cd	0,0	0,39 a	17,15 a	34,35 a	32,90 a	46,50 a
	0,5	0,00 a	12,25 a	11,95 b	18,45 b	22,90 b
MIX	0,0	0,00 a	21,80 a	39,95 a	36,70 b	72,40 b
	0,5	1,18 a	18,80 a	49,03 a	54,00 a	117,00 a
Pb	0,0	0,00 a	48,56 a	72,20 a	253,50 a	437,50 b
	0,5	0,00 a	27,95 a	111,00 a	213,50 a	523,00 a
MIX	0,0	0,00 a	48,36 a	99,03 a	205,85 a	489,00 b
	0,5	0,00 a	50,45 a	115,00 a	240,50 a	774,50 a
Zn	0,0	78,30 a	919,50 a	1.698,00 a	3.566,66 a	10.151,00 b
	0,5	76,35 a	982,00 a	1.948,00 a	4.215,00 a	17.765,00 a
MIX	0,0	89,55 a	870,50 b	1.763,00 a	2.932,00 a	11.670,00 b
	0,5	123,00 a	1.133,50 a	2.238,33 a	3.298,00 a	12.425,00 a

Tabela 6.24: Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas quantidades de metais da Massa Seca da Parte Aérea do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Massa Seca da Parte Aérea						
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn	
Contaminante	1	**	**	**	*	
Nível	4	**	**	**	**	
Dose	1	n.s.	**	**	**	
Contaminante*Nível	4	**	**	**	*	
Contaminante*Dose	1	n.s.	**	**	n.s.	
Nível*Dose	4	**	**	**	**	
Contaminante*Nível*Dose	4	**	**	**	*	
CV %		47,67	34,61	21,05	25,77	

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.vaso ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0,0	0,01 a	0,13 a	0,15 a	0,30 a	0,59 a
	0,5	0,04 a	0,10 a	0,11 a	0,25 a	0,41 a
MIX	0,0	0,03 a	0,14 a	0,28 a	1,91 a	6,70 b
	0,5	0,00 a	0,10 a	0,32 a	1,30 a	9,22 a
Cd	0,0	0,00	0,05 a	0,03 a	0,05 a	0,05 a
	0,5	0,00	0,03 a	0,03 a	0,04 a	0,06 a
MIX	0,0	0,00	0,03 a	0,06 a	0,24 a	0,81 b
	0,5	0,00	0,05 a	0,14 a	0,30 a	1,66 a
Pb	0,0	0,00	0,51 a	0,87 a	1,18 b	0,60 b
	0,5	0,00	0,53 a	1,03 a	1,44 a	1,29 a
MIX	0,0	0,00	0,22 a	0,18 a	0,30 a	1,15 a
	0,5	0,00	0,08 b	0,27 a	0,23 a	1,20 a
Zn	0,0	0,29 a	5,15 a	6,40 a	30,74 a	114,78 b
	0,5	0,29 a	4,76 a	11,08 a	29,25 a	160,65 a
MIX	0,0	0,25 a	3,10 a	7,87 a	45,66 a	102,32 b
	0,5	0,44 a	5,79 a	15,43 a	37,90 a	184,36 a

Tabela 6.25: Análise de variância e teste de médias do efeito da aplicação de doses crescentes dos metais e da aplicação de EDTA nas quantidades de metais da Massa Seca das Raízes do capim vetiver. Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si, pelo teste de Tukey 0,05. ANAVA: * e ** Significativo a 5 e 1 % de probabilidade, respectivamente.

Análise de Variância – Massa Seca das Raízes						
FV	GL	Ni	Cd	Pb	Zn	
Contaminante	1	**	**	**	*	
Nível	4	**	**	**	**	
Dose	1	**	*	**	**	
Contaminante*Nível	4	**	**	**	*	
Contaminante*Dose	1	**	**	n.s.	n.s.	
Nível*Dose	4	**	**	**	**	
Contaminante*Nível*Dose	4	**	**	n.s.	*	
CV %		15,86	18,91	24,31	25,77	

Tratamento	EDTA (g)	Níveis (mg.vaso ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0,0	0,047 a	0,235 a	0,350 a	0,227 b	0,594 a
	0,5	0,052 a	0,092 b	0,102 b	0,327 a	0,370 b
MIX	0,0	0,038 a	0,179 a	0,331 a	0,446 a	0,881 b
	0,5	0,078 a	0,145 a	0,198 b	0,470 a	1,156 a
Cd	0,0	0,001 a	0,085 a	0,154 a	0,1777 a	0,224 a
	0,5	0,000 a	0,060 a	0,054 b	0,0833 b	0,110 b
MIX	0,0	0,000 a	0,081 a	0,172 a	0,121 b	0,177 b
	0,5	0,006 a	0,091 a	0,169 a	0,184 a	0,321 a
Pb	0,0	0,000	0,238 a	0,362 a	1,056 a	1,952 b
	0,5	0,000	0,137 a	0,469 a	0,829 a	2,923 a
MIX	0,0	0,000	0,178 a	0,430 a	0,183 b	1,199 b
	0,5	0,000	0,245 a	0,396 a	0,476 a	2,105 a
Zn	0,0	0,347 a	4,243 a	6,760 a	12,178 a	27,815 b
	0,5	0,340 a	4,485 a	8,186 a	15,626 a	46,729 a
MIX	0,0	0,342 a	3,257 b	7,652 a	9,709 a	28,673 b
	0,5	0,638 a	5,489 a	7,725 a	11,377 a	33,997 a

6.5. POTENCIAL FITOEXTRATOR DO CAPIM VETIVER (*Vertiveria zizanioides* L.)

De uma maneira geral, as tabelas de análise de variância (tabelas 6.22 e 6.23), que analisaram o efeito da aplicação de doses crescentes dos metais pesados de interesse e da aplicação ou não de EDTA na Massa Seca da Parte Aérea e na Massa Seca das Raízes do capim vetiver, apresentaram significância a nível de 1% de probabilidade em praticamente todas as fontes de variação do teste, tanto para as fontes isoladas, como para as interações duplas ou triplas entre as fontes de variação. Em resumo, todas as variações tiveram influência nos resultados obtidos.

Nas mesmas tabelas anteriormente citadas, ao se analisar isoladamente cada metal pesado de interesse nesta pesquisa pelo teste de médias (Tukey, $p \leq 0,01$), nota-se que para o níquel em sistema monoelementar não apresenta diferenças significativas em todos os níveis de contaminação pelo teste adotado, analisando a presença ou ausência do quelante EDTA nas concentrações do metal na Massa Seca da Parte Aérea (MSPA), e no sistema multielementar, essa diferença só é acusada no nível mais alto (40 mg.kg^{-1}), apresentando o efeito significativo do quelante na absorção do Ni^{2+} pela parte aérea do capim. Já na Massa Seca das Raízes (MSR), no sistema monoelementar, em todos os níveis de contaminação provocados, a presença de 0,5 g do quelante EDTA diminuiu a absorção e conseqüentemente a concentração do Ni^{2+} pelo capim vetiver. Quando se resgata os efeitos da aplicação do EDTA nas concentrações do Ni^{2+} no solo (tabela 6.8), observa-se que a presença do EDTA aumentou as concentrações biodisponíveis do mesmo em praticamente todos os níveis estudados e em todos os extratores no sistema monoelementar (ISO) e menos no sistema multielementar (MIX). Esse efeito de maior biodisponibilização do Ni^{2+} no sistema monoelementar pode ter ocasionado uma concentração crítica do metal para a adsorção pelas raízes do vetiver. Segundo McNICHOLS & BECKETT (1985), a concentração pseudo-total crítica no solo para o Ni^{2+} é de 100 mg.kg^{-1} . Esses valores, embora não foi determinado as concentrações pseudo-totais do elemento por questões operacionais do ICP-AES da Embrapa Solos, foi atingido facilmente com as doses medianas e altas dos níveis propostos neste trabalho. Como as concentrações do Ni^{2+} foi muito menor nos tratamentos que não se utilizou a adição do

quelante, os níveis na rizosfera não estavam críticos e os tratamento sem o quelante proporcionou uma maior absorção pelas raízes do capim vetiver.

O Ni^{2+} quando se encontra na fase solúvel, é prontamente absorvido pelas raízes, sendo móvel nas plantas e provavelmente acumulado nas folhas e nas sementes. A fitotoxicidade de Ni^{2+} causa clorose, provavelmente induzida pelo Fe. Sob estresse de Ni^{2+} , a absorção de nutrientes, o desenvolvimento das raízes, e o metabolismo são retardados, e elevadas concentrações do elemento no tecido das plantas inibem a fotossíntese e a transpiração, KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992).

Segundo BOWEN (1979), o teor normal de níquel nas plantas é de 0,02 a 5,00 mg.kg^{-1} . As concentrações de Ni^{2+} na parte aérea do vetiver alcançaram concentrações de mais de 180 mg.kg^{-1} no caso do sistema MIX com a aplicação do EDTA. Já no sistema radicular, este tratamento concentrou mais de 420 mg.kg^{-1} . Segundo RASKIN *et al.* (1994), para ser considerada uma planta hiperacumuladora de Ni^{2+} o vegetal tem de ser capaz de extrair e acumular no seu tecido seco mais de 1000 mg.kg^{-1} . Apesar de não ser considerada pelos níveis estabelecidos por este autor uma espécie hiperacumuladora, o capim vetiver (principalmente em suas raízes), mostra-se promissora para a remediação de áreas com esse metal. Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), a concentração crítica nas plantas para o Ni^{2+} situa-se na faixa de 10 – 100 mg.kg^{-1} , e a partir desses valores, o elemento se torna tóxico às plantas. De acordo com McNICHOLS & BECKETT (1985), concentrações acima de 8 mg.kg^{-1} podem ocasionar toxicidade em muitas espécies, diminuindo no mínimo a produção em 10%. Logo, de acordo com essa concentração, todos os teores encontrados tanto na parte aérea como nas raízes do vetiver podem ser consideradas tóxicas (tabelas 6.22 e 6.23), fato que não foi observado no capim em nenhum momento da experimentação.

Em relação ao cádmio, o teste de Tukey mostrou que assim como o níquel, praticamente não houve efeito da aplicação do agente quelante EDTA nas concentrações do elemento na massa seca da parte aérea, só ocorrendo também uma maior quantidade de teor da Cd^{2+} no tratamento MIX no maior nível estudado (40 mg.kg^{-1}), tal qual como ocorreu com o Ni^{2+} . Da mesma maneira do Ni^{2+} , o Cd^{2+} , também apresentou aumentos significativos quando na presença do íon nos sistemas ISO e MIX nos maiores níveis estudados (20 e 40 mg.kg^{-1}), sendo que os tratamentos sem a aplicação do quelante obtiveram maiores teores do metal do que os tratamentos com a presença do EDTA no ISO e se obteve o contrário com os tratamentos MIX. Provavelmente o mesmo fenômeno de absorção deva estar ocorrendo com o Cd^{2+} que ocorreu com o Ni^{2+} .

A faixa de concentração considerada normal em plantas é de 0,05 a 0,70 mg.kg⁻¹, KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992) e de 0,2 a 3,0 mg.kg⁻¹ (BERGMANN, 1992). As concentrações de Cd²⁺ na parte aérea do vetiver alcançaram concentrações de 205 mg.kg⁻¹ no caso do sistema MIX com a aplicação do EDTA. Já no sistema radicular, este tratamento concentrou 170 mg.kg⁻¹. Segundo RASKIN *et al.* (1994), para ser considerada uma planta hiperacumuladora de Cd²⁺ o vegetal tem de ser capaz de extrair e acumular no seu tecido seco mais de 100 mg.kg⁻¹, fato este observado no vetiver. Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), concentrações de Cd²⁺ > 5,0 mg.kg⁻¹ são consideradas tóxicas para as culturas, e segundo BERGMANN (1992) esse nível de toxicidade é > 4,0 mg.kg⁻¹. De acordo com MAGNUS (1994), até mesmo uma pequena quantidade que varia de 1 a 10 mg.kg⁻¹ de Cd²⁺ afeta o desenvolvimento das plantas. Segundo McNICHOLS & BECKETT (1985), teores acima de 4 mg.kg⁻¹ de Cd²⁺ podem ocasionar toxicidade em muitas plantas, diminuindo a produção em cerca de 10%. Porém, de acordo com essa concentração, muitos dos teores encontrados tanto na parte aérea como nas raízes do vetiver neste experimento podem ser consideradas tóxicas (tabelas 6.22 e 6.23), fato que não foi observado no capim em nenhum momento da experimentação.

SELLAMI *et al.* (2003) observaram que um solo contaminado contendo 20 mg.kg⁻¹ de Cd²⁺, a concentração do metal na parte aérea de *Thlaspi caerulescens* (1122 mg.kg⁻¹) foi maior do que a de *Brassica napus* (206 mg.kg⁻¹). Essas duas espécies são citadas na literatura como as melhores espécies hiperacumuladoras de Cádmiio em ambientes temperados. Entretanto, como a produção de matéria seca de *B. napus* foi 60 a 120 vezes maior do que *T. caerulescens*, a quantidade acumulada por *B. napus* foi maior do que por *T. caerulescens*, 1,88 e 0,16 mg.unidade experimental⁻¹, respectivamente. Logo, apesar das concentrações de Cd²⁺ na massa seca da parte aérea do vertiver utilizado neste experimento serem muito inferiores às obtidas por SELLAMI *et al.* (2003), a quantidade acumulada pelo vetiver com e sem a aplicação do EDTA; no tratamento MIX; no nível de contaminação mais alto; foi superior à obtida pela *Thlaspi caerulescens* e no tratamento MIX com a aplicação do EDTA no nível mais alto, foi semelhante aos resultados da *Brassica napus*.

O Cd²⁺ apesar de ser um elemento não essencial, é eficientemente absorvido tanto pelas raízes quanto pela parte aérea. O pH é o fator que mais controla a sua absorção pelas plantas, sendo reduzida pela calagem KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992). Além disso, a absorção de Cd²⁺ é influenciada pelos níveis de Ca, presença de S e de metais pesados (ARAÚJO, 2000). Os sintomas de toxidez ao cádmio iniciam com o surgimento

de nervuras e pontuações avermelhadas nas folhas mais basais, com posterior epinastia, clorose nas folhas mais jovens e redução de número de gemas apicais, verificando-se nas plantas de pequeno porte, raízes pouco desenvolvidas, caules finos, tendência ao aparecimento de gemas laterais e queda na produção de matéria seca (FONTES & SOUSA, 1996). Sua fitotoxidez inibe a fotossíntese, perturba a respiração e fixação de CO₂, e altera a permeabilidade das membranas KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992).

Quanto ao chumbo, foi observado que a aplicação do quelante EDTA no solo só afetou as concentrações do elemento nos níveis mais altos de contaminação do solo pelo íon no sistema monoelementar na parte aérea, e em ambos os sistemas tanto na parte aérea quanto no sistema radicular do vetiver (apesar dos valores das médias com a aplicação serem superiores em quase todos os níveis nos dois sistemas, o teste de médias na maioria deles não identificou diferenças estatísticas).

O Pb apesar de ocorrer nas plantas, não possui nenhum papel específico no seu metabolismo. Sua absorção é passiva, sendo diminuída com a calagem e baixa temperatura. Os efeitos tóxicos do Pb ocorrem nos processos de fotossíntese, mitose e absorção de água; levando a uma coloração verde escura nas folhas, murchamento das folhas mais velhas, folhagem atrofiada, e raízes amareladas e pouco desenvolvidas. As maiores bioacumulações de Pb ocorrem em plantas folhosas, como as de alface, que podem acumular 0,15% de Pb na massa seca (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992). O milho foi identificado como um bom acumulador de Pb. Segundo BROWN *et al.* (1995), para uma espécie ser considerada hiperacumuladora de Pb ela deve acumular mais de 1.000 mg.kg⁻¹, ou seja 0,1% do chumbo na massa seca do vegetal. Neste experimento, o maior valor encontrado para a concentração do Pb²⁺ na massa seca da parte aérea foi de 150,33 mg.kg⁻¹ no tratamento da aplicação do quelante na dose mais alta no sistema multielementar e 774,50 mg.kg⁻¹ no mesmo tratamento na massa seca das raízes.

Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS, (1992), as concentrações normais de Pb na parte aérea das plantas consideradas normais, variam de 0,2 a 20,0 mg.kg⁻¹ e segundo BERGMANN (1992) de 2,0 a 7,0 mg.kg⁻¹. Logo, já nos níveis intermediários para os níveis maiores, todos os tratamentos apresentaram níveis acima dos considerados normais para a maioria das espécies tanto na parte aérea, como no sistema radicular (tabela 6,22 e 6,23). Segundo SIMÃO & SIQUEIRA (2001), o metal é pouco absorvido e pouco se transloca, localizando-se sobretudo na parede celular da superfície das raízes, sendo difícil distinguir a assimilado do aderido.

A aplicação do EDTA foi significativa nos níveis 800 e 1600 mg.kg⁻¹ nos tratamentos com o Pb isolado, sendo que a aplicação do quelante aumentou a absorção do Pb pela parte aérea das plantas. Nas raízes, a aplicação do EDTA também foi superior no maior nível, tanto no tratamento monoelementar, como no multielementar. ZEITOUNI (2003), trabalhando também com um Latossolo Vermelho Amarelo distrófico, analisou a eficiência de 4 espécies vegetais (mamona, girassol, pimenta e tabaco) como fitoextratoras de Cd, Pb, Cu, Ni e Zn em níveis crescentes de contaminação, com a aplicação ou não de EDTA, e concluiu que sem a aplicação do EDTA, as concentrações de Pb na parte aérea não diferiu estatisticamente entre as espécies estudadas, independente das doses do metal, demonstrando que em condições normais, o Pb, se absorvido, não é translocado para a parte aérea, devendo assim ficar retido nas raízes e que com a aplicação do EDTA, houve um aumento na concentração de Pb na parte aérea das culturas, fato também observado por SCHNOOR (1997). ZEITOUNI (2003) encontrou baixas concentrações de Pb, tanto na parte aérea, como no sistema radicular das quatro culturas estudadas. MARQUES *et al.* (2000), em um experimento com espécies arbóreas em solos contaminados com metais pesados, também obtiveram baixas quantidades de Pb extraído do solo pelas plantas. Mesmo em solos altamente contaminado com chumbo (10.000 mg.kg⁻¹) e teoricamente usando uma espécie hiperacumuladora (*Brassica juncea*), FELIX, *et al.* (1999), obtiveram baixas quantidades extraídas de Pb (em média 0,6 mg.kg⁻¹). ALMEIDA (2007), estudou a potencialidade do uso do feijão-de-porco na presença de doses crescentes de Pb (0, 250, 500 e 1000 mg.kg⁻¹) em vasos de 2 litros em casa-de-vegetação e verificou que o desenvolvimento das plantas não foi inibido e as plantas não apresentaram sintomas de fitotoxicidade, porém na maior concentração de Pb, as plantas não apresentaram produção de nódulos radiculares. Observou, ainda, que essa espécie apresentou baixos índices de transporte de Pb para a parte aérea, atingindo um máximo de 10% e concluiu que as plantas de feijão-de-porco tem potencial para a fitoextração de Pb, atingindo 400 mg.kg⁻¹ de Pb nas raízes e que a fixação do nitrogênio atmosférico via FBN nos nódulos pode ser afetada pela presença de Pb.

PEREIRA (2005), estudando o potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminados por Pb (0, 100, 200, 350, 1.200 e 2.400 mg.kg⁻¹) na presença e ausência do EDTA (0,0 e 0,5 g.kg⁻¹), observou que a concentração do Pb na parte aérea do girassol na ausência do EDTA, a máxima foi de 99,6 mg.kg⁻¹, em ajuste quadrático e que na presença do quelante, houve uma tendência crescente na concentração de chumbo na parte aérea até o nível 1.200

mg.kg⁻¹, concentrando 1.634 mg.kg⁻¹ de Pb, havendo um decréscimo na última dose. Resultados semelhantes foram obtidos por HUANG *et al.* (1997). Eles observaram um aumento de 100 mg.kg⁻¹ para 11.000 mg.kg⁻¹ de Pb na cultura de ervilha, crescida em solo com 2.500 mg.kg⁻¹ de Pb, na presença de 0,5 g.kg⁻¹ de EDTA. De acordo com TANDY *et al.* (2004) o EDTA pode aumentar em 45 a 100% a eficiência de remoção de Pb em solos contaminados. No experimento do PEREIRA (2005), os aumentos percentuais proporcionados pela aplicação do EDTA no girassol foram de 760, 2.132, 1.121, 1.460, 2.795 e 1.217% e no feijão-de-porco foi de 27, 29, 100, 415 e 692% para as doses 0, 100, 200, 350, 1.200, e 2.400 mg.kg⁻¹ de Pb, respectivamente. Tal fato demonstra a importância do complexante no aumento da absorção de Pb pelas plantas. Já para o milho, ao contrário do observado pela literatura, o EDTA não se diferenciou estatisticamente nos tratamentos na presença e na ausência do quelante.

De uma maneira geral, a aplicação pré-ritada de EDTA (0,5 g.kg⁻¹) no capim vetiver, não surtiu o efeito esperado e citado largamente na literatura, pois estatisticamente os aumentos observados na concentração da parte aérea do capim no tratamento isolado nos dois maiores níveis (800 e 1.600 mg.kg⁻¹) foram muito pequenos. Embora que neste experimento não foi realizado a análise da complexação do EDTA com alguns metais e a especiação dos metais pesados de interesse nesta pesquisa, PEREIRA (2005) concluiu que na presença do EDTA, mais de 90% do total das formas de Pb, de Fe e de Al foram complexados pelo EDTA, e que a eficiência do EDTA em aumentar a absorção de Pb pelas plantas dependerá da concentração de Pb, de Fe e de Al na solução do solo. Este fato possui grande importância na classe dos latossolos brasileiros que apresentam naturalmente altos teores de Fe e de Al. Não se sabe exatamente o que proporcionou na maioria dos níveis dos metais pesados testados a não diferença estatística entre a aplicação ou não do agente quelante EDTA. Uma das hipóteses é que as raízes do capim vetiver liberam ácidos orgânicos que formam complexos com os metais, facilitando a absorção destes pelo sistema radicular do capim. É importante também comentar que em média o pH do solo rizosférico (principalmente em se tratando de gramíneas), é de uma unidade menor do que o solo não rizosférico, e que esta diferença de acidez perto das raízes, proporciona uma maior biodisponibilidade dos metais pesados e conseqüentemente sua maior absorção pelos pêlos radiculares das plantas.

Com relação ao zinco, somente no nível mais elevado de contaminação (tanto no sistema monoelementar, como no sistema multielementar), é que foi detectada diferença

nos tratamentos sem e com a aplicação do EDTA, tendo os tratamentos com o uso do quelante muita superioridade sobre os tratamentos sem o uso do EDTA.

Analisando isoladamente as concentrações (principalmente nos níveis mais altos), e seguindo orientações estabelecidas pela definição de planta hiperacumuladora, o capim vetiver se enquadraria como uma grande espécie para fitoextrair este metal do solo, pois tanto na parte aérea quanto nas raízes, o vetiver concentrou mais de $10.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ deste metal. Entretanto as suas produções de biomassa (tanto da parte aérea como das raízes) foram altamente prejudicadas pelo efeito fitotóxico deste metal nesta espécie, mesmo nas doses intermediárias dos níveis de contaminação. Segundo KABATA-PENDIAS & PENDIAS (1992), a concentração crítica nas plantas para o Zn^{2+} situa-se na faixa de $1 - 400 \text{ mg.kg}^{-1}$, e a partir desses valores, o elemento se torna tóxico às plantas. De acordo com McNICHOLS & BECKETT (1985), concentrações acima de 400 mg.kg^{-1} podem ocasionar toxidade em muitas espécies, diminuindo no mínimo a produção em 10%. Logo, de acordo com essas concentrações, todos os teores encontrados tanto na parte aérea como nas raízes do vetiver podem ser consideradas tóxicas (tabelas 6.22 e 6.23), menos no tratamento controle sem a adição artificial do metal contaminante. Este fato realmente foi observado no capim em praticamente todos os níveis do metal adicionado ao solo, desde o estabelecimento da cultura nos vasos. Os sintomas de toxidade de Zn^{2+} são clorose em folhas jovens e redução do crescimento (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1992), exatamente o que foi observado na experimentação nos níveis de contaminação a partir de 1.000 mg.kg^{-1} .

O zinco pode ser absorvido pelas raízes na forma de Zn e Zn^{2+} hidratados, íons complexos e ligados a quelatos, sendo que o Zn associado aos óxidos de Fe e Mn é mais disponível às plantas. As raízes contêm muito mais Zn do que a parte aérea, mas com excesso de Zn o mesmo é translocado das raízes e acumulados na parte aérea das plantas, nos cloroplastos, membrana celular e fluído dos vacúolos. Segundo MORAGHAN & MASCAGNI Jr. (1991), a disponibilidade do zinco é muito influenciada pelo pH, que acima de 5,5 ocorre à adsorção do Zn pelos óxidos de Al, Fe e Mn.

No geral, observa-se que em relação ao metais pesados de interesse estudados neste experimento, as concentrações dos mesmos na biomassa do capim vetiver, foram maiores nas raízes do que na parte aérea. Verificou-se também que a absorção no latossolo contendo diversos metais pode ser diferente da verificada em elementos isolados, dada as diversas interações entre esses, que podem ser independentes, antagonistas, aditivas ou sinérgicas (BARCELÓ & POSCHENRIEDER, 1992; KAHLE,

1993) e as respostas das espécies ao excesso de metais, diferenciadas em função da especiação desses no solo. Segundo McBRIDE (1994), metais absorvidos na forma catiônica como Zn, Cu, Pb e Mn, translocam-se pouco para a parte aérea. A capacidade de translocar os metais adsorvidos da raiz para a parte aérea é demonstrado através do **Índice de Translocação (IT)**, quanto maior o valor deste índice, maior a quantidade translocada para a parte aérea. Esse e outros cálculos podem ser realizados na tentativa de expressar o potencial das plantas em fitorremediar o solo, que pode ser medido usando alguns índices específicos.

Verifica-se na tabela 6.26 que o IT variou de acordo com o metal pesado utilizado na experimentação, tanto isolado (monoelementar), como em conjunto (multielementar). Os maiores índices de translocação foi observado para o Zn e os menores para o Cd. É importante ressaltar que os tratamentos ISO e MIX que utilizaram o Zn como metal contaminante, foram os tratamentos mais afetados pela toxicidade dos metais e foram aqueles que apresentaram os maiores índices de translocação da raiz para a parte aérea. O mesmo foi verificado por MARQUES *et al.* (2000) em experimento com espécies arbóreas tropicais cultivadas em solos com diferente grau de contaminação por metais pesados. Os autores observaram uma enorme variação das espécies em relação à capacidade de absorver e translocar Zn, Cd e Pb, contudo as espécies menos afetadas pelo excesso de metais foram aquelas que concentraram a maior parte deste na raiz. Os tratamentos com índice de translocação acima de 70% são considerados bons para uma planta fitoextratora, e índices acima de 90% são considerados ótimos para seleção de plantas fitorremediadoras, uma vez que essa técnica visa a retirada do elemento no solo.

Outro índice também considerado como um meio efetivo para quantificar a habilidade da planta em acumular o elemento em relação a concentração do elemento presente na solução do solo foi proposto por ZHU *et al.* (1999), que é o **Índice de Bioconcentração (IB)**. Para o cálculo deste índice optou-se por utilizar o teor dos metais pesados extraídos pelo DTPA pH 7,3 que é o método mais indicado pelos trabalhos científicos brasileiros, que no conjunto de metais pesados e micronutrientes vegetais nos solos tropicais tem melhores correlações com algumas culturas agrícolas e espécies vegetais propostas para uso em projetos de descontaminação ambiental com alguns metais pesados.

Os resultados do IB (tabela 6.27), mostram que para o Ni e o Cd os maiores índices estão nos tratamentos multielementares, enquanto que para o Pb, os maiores índices estão nos tratamentos monoelementares. Já o Zn não apresenta um padrão bem

definido. Os índices de bioconcentração aqui encontrados são muito maiores do que os encontrados por SANTOS (2005) trabalhando com quatro espécies nos metais Zn e Pb.

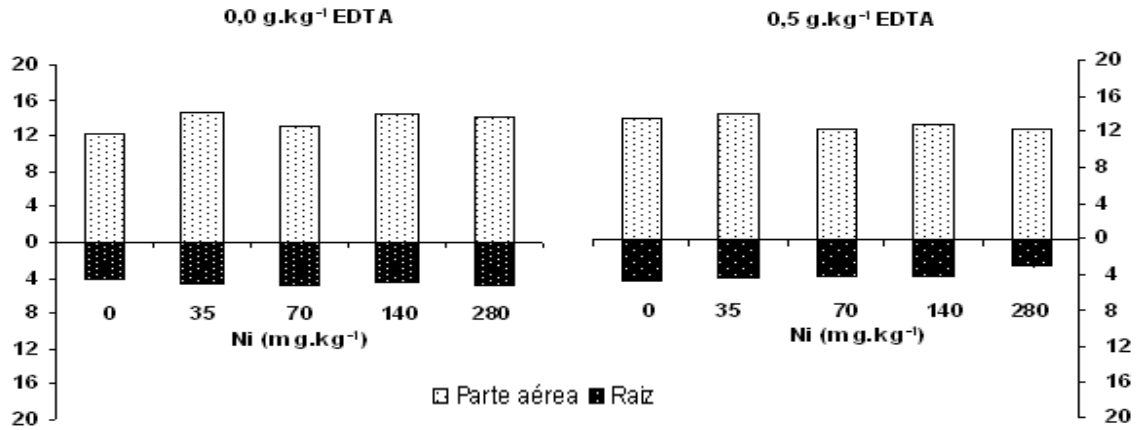


Figura 6.9: Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Ni²⁺ com e sem o uso do quelante EDTA.

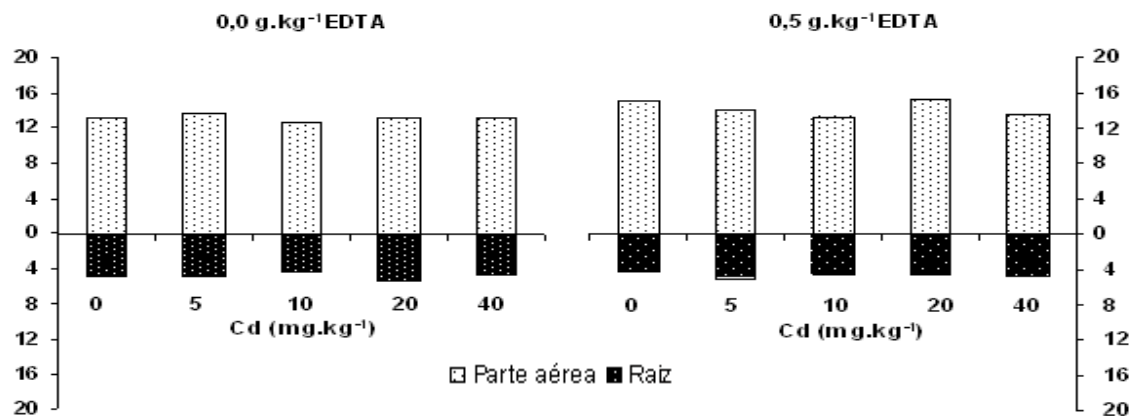


Figura 6.10: Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Cd²⁺ com e sem o uso do quelante EDTA.

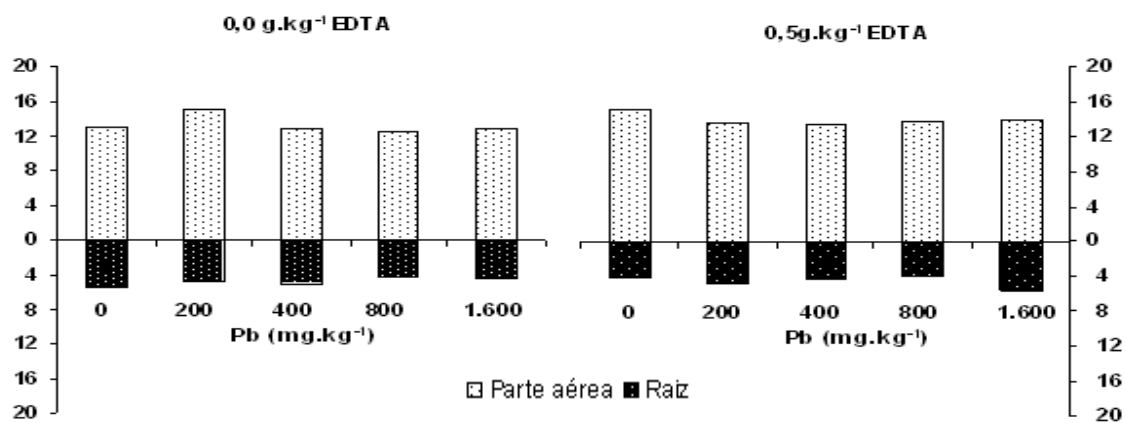


Figura 6.11: Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Pb^{2+} com e sem o uso do quelante EDTA.

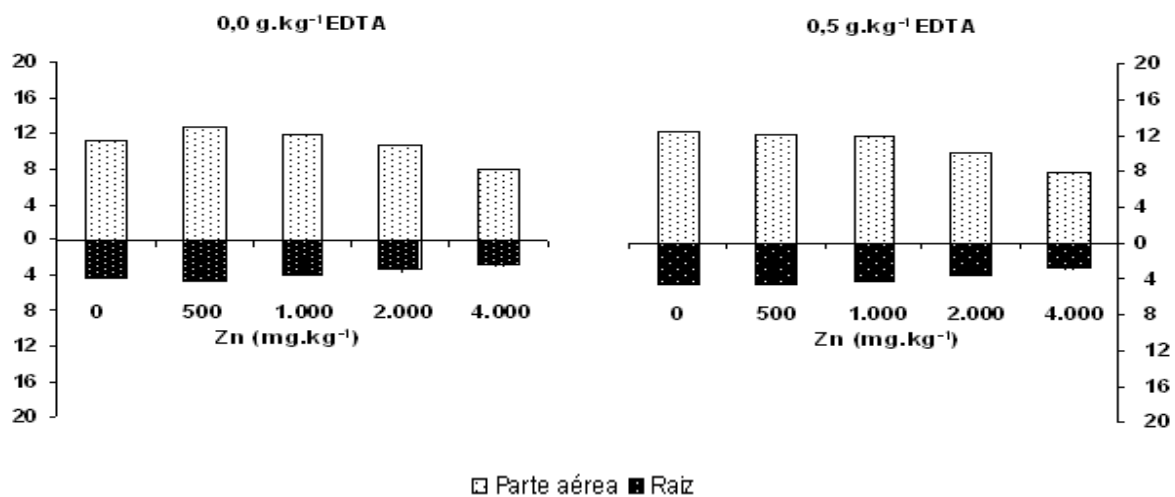


Figura 6.12: Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com Zn^{2+} com e sem o uso do quelante EDTA.

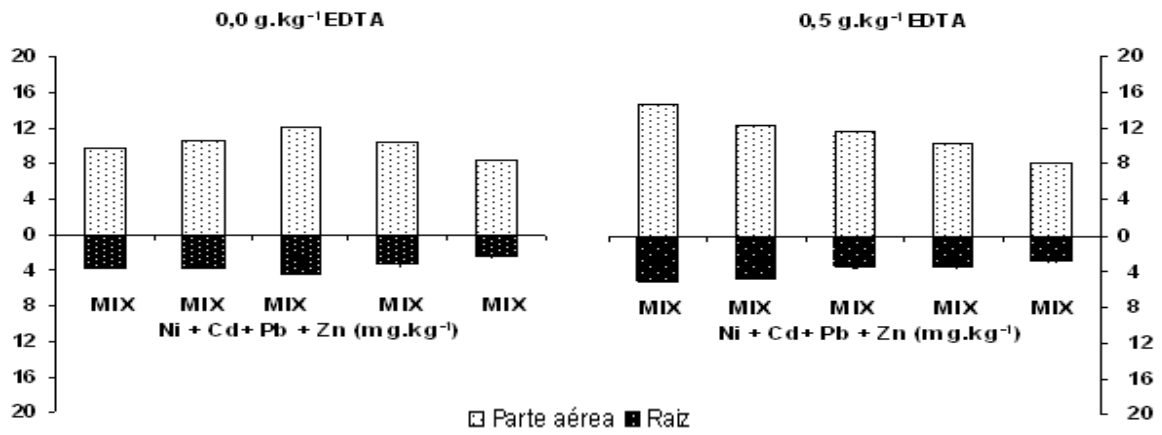


Figura 6.13: Produção de matéria seca do capim vetiver (parte aérea e sistema radicular) no solo contaminado com o sistema multielementar (MIX) com e sem o uso do quelante EDTA.

Tabela 6.26: Índice de Translocação (IT) dos metais pesados de interesse no capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

ÍNDICE DE TRANSLOCAÇÃO (%)						
Metal	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0	27,46	36,83	31,27	44,86	50,52
	0,5	0,00	54,23	51,93	47,19	56,79
MIX	0	49,80	44,13	54,21	76,70	77,66
	0,5	0,00	40,71	64,40	73,11	72,53
Cd	0	0,00	32,14	19,35	20,70	20,46
	0,5	0,00	37,58	39,16	36,00	37,50
MIX	0	0,00	32,18	28,08	66,89	81,96
	0,5	0,00	39,37	46,33	62,25	83,87
Pb	0	0,00	68,57	70,74	52,85	37,97
	0,5	0,00	79,42	68,55	63,00	31,87
MIX	0	0,00	32,84	29,86	30,77	49,03
	0,5	0,00	47,90	40,91	21,93	36,55
Zn	0	46,28	54,83	48,30	71,59	80,67
	0,5	45,69	51,46	57,52	65,63	77,51
MIX	0	42,49	56,35	50,74	82,47	78,08
	0,5	40,88	51,18	66,74	77,07	84,41

Tabela 6.27: Índice de bioconcentração (IB) dos metais pesados de interesse no capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

ÍNDICE DE BIOACUMULAÇÃO (%)						
Metal	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0,0	0,00	245,67	151,05	128,26	75,95
	0,5	0,00	76,67	51,36	68,77	71,13
MIX	0,0	0,00	164,14	103,03	327,16	254,78
	0,5	0,00	120,62	132,98	227,56	413,61
<hr/>						
		0	5	10	20	40
Cd	0,0	0,00	662,22	367,95	212,88	112,79
	0,5	0,00	357,53	248,60	139,82	108,13
MIX	0,0	0,00	674,07	987,50	3455,88	858,41
	0,5	0,00	1248,72	2290,91	458,91	1576,92
<hr/>						
		0	200	400	800	1.600
Pb	0,0	0,00	179,17	180,42	92,28	42,43
	0,5	0,00	217,21	193,35	95,50	42,20
MIX	0,0	0,00	218,95	109,12	193,33	525,23
	0,5	0,00	152,89	11,79	76,36	425,86
<hr/>						
		0	500	1.000	2.000	4.000
Zn	0,0	3325,00	311,88	322,89	1209,38	2800,00
	0,5	3966,10	321,58	519,44	773,16	1063,75
MIX	0,0	1089,87	306,46	463,31	3015,86	1472,96
	0,5	11588,46	521,45	909,52	559,88	1365,36

Tabela 6.28: Fator de Transferência (F) dos metais pesados de interesse no capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.).

FATOR DE TRANSFERÊNCIA						
Metal	EDTA (g)	Níveis (mg.kg ⁻¹)				
		0	35	70	140	280
Ni	0	0,00	1,88	1,49	0,89	0,78
	0,5	0,00	0,61	0,38	0,71	0,65
MIX	0	0,00	1,93	1,57	3,77	4,49
	0,5	0,00	0,53	1,01	1,96	4,54
		0	5	10	20	40
Cd	0	0,11	2,22	3,32	1,89	1,49
	0,5	0,00	1,65	1,22	1,03	0,84
MIX	0	0,00	3,15	5,26	4,43	6,57
	0,5	0,27	2,77	6,23	4,00	12,88
		0	200	400	800	1.600
Pb	0	0,00	0,66	0,52	0,63	0,49
	0,5	0,00	0,45	0,60	0,50	0,50
MIX	0	0,00	0,41	0,43	0,41	0,71
	0,5	0,00	0,44	0,48	0,39	0,85
		0	500	1.000	2.000	4.000
Zn	0	6,99	3,52	3,11	3,94	10,89
	0,5	5,70	3,26	3,61	3,89	15,57
MIX	0	6,79	3,20	3,61	5,68	10,49
	0,5	9,51	4,05	6,11	3,63	13,91

Tabela 6.29: Índice de translocação, fator de transferência, eficiência dos tratamentos em remover os metais pesados de interesse e o tempo necessário para remediar o solo, usando o capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) como espécie fitoextratora. Simulação realizada nos níveis de contaminação máxima em cada metal de interesse na experimentação.

Metal	EDTA (g)	ÍNDICES DE CÁLCULO PARA FITOEXTRAÇÃO			
		Translocação (%)	Transferência	Eficiência (%)	Tempo (anos)
280 (mg.kg⁻¹) Ni					
Ni	0	50,52	0,78	0,50	18,92
	0,5	56,79	0,65	0,33	29,35
MIX	0	77,66	4,49	6,38	0,77
	0,5	72,53	4,54	4,43	1,47
40 (mg.kg⁻¹) Cd					
Cd	0	20,46	1,49	0,27	38,42
	0,5	37,50	0,84	0,33	30,15
MIX	0	81,96	6,57	9,27	0,61
	0,5	83,87	12,88	22,22	0,23
1.600 (mg.kg⁻¹) Pb					
Pb	0	37,97	0,49	0,44	9,32
	0,5	31,87	0,50	0,26	26,96
MIX	0	49,03	0,71	-	-
	0,5	36,55	0,85	0,44	9,58
4.000 (mg.kg⁻¹) Zn					
Zn	0	80,67	10,89	29,89	0,09
	0,5	77,51	15,57	22,51	0,21
MIX	0	78,08	10,49	24,16	0,13
	0,5	84,41	13,91	23,49	0,22

Tabela 6.30: Índice de translocação, fator de transferência, eficiência dos tratamentos em remover os metais pesados de interesse e o tempo necessário para remediar o solo, usando o capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) como espécie fitoextratora. Simulação realizada nos níveis de contaminação máxima em cada metal de interesse na experimentação, utilizando a massa seca da parte aérea esperada a cada corte realizada em campo a cada 3 meses.

Metal	EDTA (g)	ÍNDICES DE CÁLCULO PARA FITOEXTRAÇÃO			
		Translocação (%)	Transferência	Eficiência (%)	Tempo (anos)
280 (mg.kg⁻¹) Ni					
Ni	0	21,19	0,78	1,665	5,68
	0,5	20,06	0,65	1,235	7,95
MIX	0	41,81	4,49	31,622	0,16
	0,5	38,20	4,54	22,347	0,29
40 (mg.kg⁻¹) Cd					
Cd	0	6,56	1,49	0,937	11,08
	0,5	14,00	0,84	1,142	8,74
MIX	0	48,43	6,57	45,924	0,12
	0,5	54,89	12,88	112,094	0,04
1.600 (mg.kg⁻¹) Pb					
Pb	0	13,74	0,49	1,577	2,63
	0,5	12,45	0,50	0,874	8,02
MIX	0	16,58	0,71	-	-
	0,5	11,88	0,85	2,234	1,90
4.000 (mg.kg⁻¹) Zn					
Zn	0	49,57	10,89	153,363	0,02
	0,5	44,62	15,57	118,381	0,04
MIX	0	42,40	10,49	119,759	0,03
	0,5	55,89	13,91	118,482	0,04

O balanço de massa foi realizado para verificar a eficiência do capim vetiver em extrair os metais pesados aplicados no solo. O balanço de massa em um experimento de fitorremediação de metais pesados deve considerar as seguintes hipóteses citadas por KABATA-PENDIAS (1995):

- A absorção dos metais pelas plantas permanece constante;
- A produtividade permanece igual ao longo dos cultivos;
- A colheita da parte aérea não influencia na produtividade de matéria seca da planta nos outros cultivos; e
- não ocorre perda de metais por percolação.

As tabelas 6.28 e 6.29 mostram dados importantes para a determinação do tempo necessário para que uma área com um solo parecido com o solo experimentado e nos níveis estudados, utilizando o capim vetiver em seu programa de descontaminação ambiental do local.

O fator de transferência (F) avalia a transferência dos metais pesados do solo para a planta (tabela 6.28). Quando se visa a escolha de plantas fitoextratoras torna-se desejável que o valor F seja o maior possível, indicando alta transferência do metal do solo para a planta e, conseqüentemente, a possibilidade de retirada deste do sistema. Para o Ni^{2+} , os tratamentos sem a presença do quelante EDTA apresentaram maiores fatores de transferência do que os tratamentos com a presença do EDTA em todos os níveis de aplicação do contaminante, tanto em sistema monoelementar como em sistema multielementar, mostrando assim que para este elemento, nestas condições experimentais a aplicação do EDTA não foi efetiva no seu objetivo de aumentar a transferência do metal para a parte aérea da planta. Para o Cd^{2+} , apenas nos tratamentos MIX, nos níveis mais altos de contaminação, é que o EDTA foi significativamente maior do que as parcelas sem a sua presença. Para o íon Pb^{2+} , a aplicação do quelante mostrou-se praticamente efetiva em quase todos os níveis estudados nos dois sistemas (ISO e MIX), o mesmo ocorrendo para o Zn^{2+} . Os valores aqui encontrados nesta experimentação, em geral, foram maiores do que os encontrados em muitos trabalhos (principalmente os realizados com o íon Pb^{2+}) relatados na literatura. GABOS (2008) trabalhando em Pb^{2+} utilizando feijão-de-porco e SANTOS *et al.* (2007), trabalhando também com Pb^{2+} utilizando nabo e kenaf, encontraram fatores de transferências de 0,23 (feijão-de-porco); 0,1 (kenaf) e 0,3 (nabo) em média. PEREIRA *et al.* (2007) obtiveram valores de transferência mais elevados, de 0,6, para as plantas de milho crescidas em latossolos que

receberam aplicação de 2.400 mg.kg^{-1} de Pb, na presença ou não de $0,5 \text{ g.kg}^{-1}$ de EDTA. ROMEIRO (2007) não observou diferença estatística no fator de transferência (em média 0,04) para as plantas de feijão-de-porco submetidas a doses crescentes de Pb (100 a $400 \mu\text{mol.L}^{-1}$). A maioria dos fatores aqui encontrados podem ser considerados muito altos se comparado com o valor de 1,7, encontrado para a mostarda indiana (*Brassica juncea*), considerada excelente extratora, mas que apresenta baixa produção de biomassa (HENRY, 2000). Neste sentido, além do capim vetiver apresentar fatores de transferências altos, tem ainda a vantagem de produzir alta quantidade de massa seca na parte aérea (aproximadamente $80.000 \text{ kg.ha}^{-1}.\text{ano}^{-1}$), o que é muito desejável nos programas de fitorremediação.

A partir dos índices de translocação e de transferência é possível determinar a eficiência de remoção dos metais pesados estudados e o tempo, em anos, necessários para a remoção desses elementos do solo. Foi utilizado, para efeitos de cálculos, o rebaixamento das concentrações dos metais aos níveis de intervenção industrial propostos na lista de valores orientadores para o solo da CETESB (2005). Para o Ni^{2+} em sistema isolado com a aplicação do quelante o tempo necessário para a liberação da área para uso industrial seria de 29,35 anos e sem o uso do quelante cairia para 18,92 anos. Já em sistema competitivo em 1,47 anos (c/ EDTA) e menos de 1 ano (s/EDTA), o solo estaria a ponto de retorno para o uso industrial. Para o Cd^{2+} , com o uso do EDTA no ISO, 38,42 anos seriam necessários para o programa de descontaminação e 30,15 anos, quando do uso do EDTA. Com o sistema MIX em menos de 1 ano (0,61 ano s/ EDTA e 0,23 ano c/EDTA) seriam necessários para o retorno da utilização industrial da área. Para o Pb^{2+} , 26,96 anos seriam necessários com a aplicação do EDTA no sistema ISO e 9,32 anos sem a aplicação do EDTA. Já no MIX c/EDTA, 9,58 anos seriam necessários. Para o Zn^{2+} , apenas um cultivo (teoricamente) seria necessários para remediar a área a níveis aceitáveis pela legislação. Na prática, devido a baixíssima produção de biomassa do vetiver na presença deste metal, praticamente o stand de plantas não se estabeleceria em campo e, conseqüentemente não se obteria sucesso com o uso deste vegetal em um programa de descontaminação com este elemento, devido a altíssima fitotoxicidade apresentadas até hoje desse metal para com o capim vetiver. É bom ressaltar que um prazo de 30 anos para um programa de descontaminação de metais pesados é plenamente aceito e incentivado pela USEPA nos Estados Unidos da América e em vários países desenvolvidos do mundo.

Como o tempo de residência do experimento na casa-de-vegetação da Embrapa Solos foi considerado muito pequeno para a real expressão morfológica e fisiológica das plantas do vetiver nestas condições experimentais, foi realizada uma simulação real da produção de potencial de biomassa desta cultura (advindas de outros experimentos na Embrapa Solos e em condições largamente conhecidas em campo), e como o interesse maior da utilização da mesma é puramente a colheita e recuperação dos metais na massa seca da parte aérea da mesma ao longo dos anos (4 corte/ano), a tabela 6.30 mostra os novos tempos, em anos, necessários para o reenquadramento deste solo para o uso industrial. Nesta tabela, nota-se que em praticamente 9 anos em solos poluídos com metais pesados isolados seria remediado, e em sistema competitivo, praticamente em dois anos seriam necessários para atingir o objetivo do Programa de Recuperação de Área Contaminada (PRAC).

6.6. RESUMO CONCLUSIVO

De acordo com a analisado por este experimento, os extratores, tanto biodisponíveis, como pseudo-totais, mostraram bons coeficientes de correlação linear simples entre eles para a determinação das concentrações iônicas no latossolo contaminado pelos metais pesados de interesse (Ni, Cd, Pb e Zn). Em relação as correlações lineares entre os extratores e as plantas, o DTPA foi o extrator que melhor se correlacionou com as extrações realizadas pelo capim vetiver, menos para o Ni que não apresentou significância estatística em nenhum compartimento da planta. Essa indicação deste trabalho em indicar o extrator DTPA pH 7,3 vem de encontro a muitos trabalhos citados recentemente na literatura científica nacional para as condições dos solos brasileiros bastante intemperizados.

A evidência do uso do capim vetiver como uma planta fitoextratora dos metais pesados de interesse foi confirmada neste trabalho, menos para o elemento zinco que mostrou desde das doses intermediárias, altíssima fitotoxicidez para o capim.

A utilização do quelante EDTA mostrou-se promissora só em alguns tratamentos. Devido a preocupação de lixiviação desse agente quelante no perfil do solo e com isso o carreamento de metais pesados para o lençol freático das áreas contaminadas, é importante que em projetos que não utilizem sistema de drenagem agrícola integrados com barreira hidráulica e reativa, que o quelante EDTA não seja utilizado, a não ser que o

chumbo seja o metal que apresente grandes quantidades (concentrações) no solo e baixa disponibilidade para as plantas.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS E DISCUSSÃO

POTENCIAL DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM ÁGUA SUBTERRÂNEA POR MEIO DE ADSORÇÃO USANDO BIOMASSA SECA DE PLANTAS AQUÁTICAS COMO ADSORVENTES NATURAIS

7.1 DESCRIÇÃO E OBJETIVOS

O presente capítulo tem por finalidade apresentar os resultados referentes aos ensaios de equilíbrio em lote e ensaio de coluna de leito fixo, visando analisar o potencial de remoção em água subterrânea dos metais pesados de interesse presentes no site contaminado, por meio de adsorção desses metais, usando biomassa seca de plantas aquáticas como adsorventes naturais para fins de uso em sistema de barreiras reativas.

O ensaio de equilíbrio em lote foi direcionado para a determinação do comportamento sorcivo da biomassa de macrófitas aquáticas proposta para aplicação em barreiras reativas permeáveis visando a remediação de aquíferos contaminados por metais pesados. Já o ensaio de coluna em leito fixo, complementa a avaliação preliminar do transporte dos contaminantes (metais pesados) nas biomassas das macrófitas mortas propostas para composição das paredes permeáveis das barreiras reativas feitas através dos ensaios de equilíbrio em lote, visto que simulam as condições de fluxo no meio poroso e obtém-se também o perfil de concentração do contaminante e seus subprodutos ao longo da coluna.

Inicialmente, são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de equilíbrio em lote. Neste estudo, foram executados cinco ensaios distintos usando solução

contaminante sintética de cádmio, chumbo, níquel e zinco isoladamente (sistema monoelementar) e o mix desses quatro metais (sistema multielementar). Em todos os ensaios, o objetivo foi o de avaliar a capacidade de adsorção pela biomassa de macrófitas dos contaminantes em questão (biosorção). Para a realização deste ensaio, a metodologia foi dividida em 4 etapas (Preparo das soluções contaminantes; Determinação da razão solo:solução; Determinação do tempo de equilíbrio e o Ensaio de equilíbrio em lote propriamente dito), que serão apresentados em seqüência. Depois de realizados todos os ensaios de batelada foram construídos as isothermas de adsorção de Freundlich, Langmuir, e Sorção Constante ou Linear. Em seguida, são apresentados os resultados e discussões dos ensaios de colunas em leito fixo.

7.2. ENSAIO DE EQUILÍBRIO EM LOTE

Este ensaio foi realizado com a finalidade de investigar a capacidade de adsorção da biomassa seca de macrófitas aquáticas em relação aos contaminantes estudados Cd, Pb, Ni e Zn (tanto isolados, como em sistema competitivo).

O ensaio consiste na mistura em série de um volume de solução contaminada por um ou mais íons específicos, de concentração conhecida, com uma massa conhecida de adsorvente, em um recipiente fechado por um tempo determinado. A suspensão é agitada durante um tempo e em seguida é separada do adsorvente e analisada quimicamente. Esse ensaio tem por objetivo medir o quanto determinado biosorvente foi capaz de adsorver os íons em estudo, sendo conhecido também por ensaio de batelada. Este ensaio foi normatizado pela ASTM e aprimorado pela USEPA (1992).

7.2.1. RAZÃO SOLO / CONTAMINANTE

A tabela 7.1 mostra a seleção da proporção biosorvente:solução para os quatro contaminantes estudados isoladamente e em conjunto (mix). De acordo com esta tabela, para os contaminantes Ni e Zn quando em ensaio mono-elementar foi escolhida a razão 1:500, que apresentou valores de 25,0% e 28,9% respectivamente na variação da quantidade adsorvida destes metais pelo biosorvente. Essa razão também foi escolhida quando foi usado o mix dos contaminantes, que teve neste caso os valores percentuais

de quantidade adsorvida dos metais em sistema multielementar de: 24,71%, 29,13% e 30,50% respectivamente, para Zn, Ni e Cd. Para o elemento Cd isolado, a retenção foi de 29,90%, e só foi conseguida com a diluição de 1:900.

Para o Pb (tanto em sistema mono-elementar com multielementar), não foi atingido a razão de proporção desejada (entre 10 e 30%) preconizada pela metodologia da USEPA (1992). Para esse elemento, o biosorvente mostrou-se altamente especializado na sua adsorção, já que mostrou resultados idênticos (altíssimo percentual de adsorção) para todas as razões de diluições estudadas. Na prática, esse resultado é extremamente interessante, já que a quantidade de biomassa de macrófitas secas a ser utilizada em sistema de barreira reativa é muito pequena para este cátion em relação aos demais. Se em um site contaminado, o metal de maior interesse for o Pb, o cálculo da estrutura da barreira reativa (parte ativa da barreira) tenderá a ser menor (menores dimensões) ou o tempo de residência dessa biomassa na célula reativa (intervalo de troca) tenderá a ser muito maior.

Tabela 7.1: Seleção da proporção biosorvente (macrófitas)/solução dos contaminantes isolados (monoelementar) e em conjunto (multielementar):

	Zn			Ni			Cd			Pb		
	Solução Inicial mg.kg ⁻¹	Solução Final mg.kg ⁻¹	Adsorção (%)	Solução Inicial mg.kg ⁻¹	Solução Final mg.kg ⁻¹	Adsorção (%)	Solução Inicial mg.kg ⁻¹	Solução Final mg.kg ⁻¹	Adsorção (%)	Solução Inicial mg.kg ⁻¹	Solução Final mg.kg ⁻¹	Adsorção (%)
1 : 4										104	0,96	99,08
1 : 10										104	1,01	99,03
1 : 20										104	0,83	99,20
1 : 50										104	0,68	99,35
1 : 100										104	0,65	99,38
1 : 200										104	1,48	98,58
1 : 500										104	3,03	97,09
1 : 4							102	2,64	97,41			
1 : 10							102	1,48	98,55			
1 : 20							102	1,84	98,20			
1 : 50							102	3,41	96,66			
1 : 100							102	12,10	88,14			
1 : 200							102	46,50	54,41			
1 : 500							102	55,80	45,29			
1 : 600							102	60,40	40,78			
1 : 700							102	63,10	38,14			
1 : 800							102	69,30	32,06			
1 : 900							102	71,50	29,90			
1 : 4				102	4,88	95,22						
1 : 10				102	5,63	94,48						
1 : 20				102	10,30	89,90						
1 : 50				102	17,00	83,33						
1 : 100				102	35,50	65,20						
1 : 200				102	70,70	30,69						
1 : 500				102	76,50	25,00						
1 : 4	104	1,99	98,09									
1 : 10	104	3,23	96,89									
1 : 20	104	6,84	93,42									
1 : 50	104	14,30	86,25									
1 : 100	104	32,70	68,56									
1 : 200	104	68,40	34,23									
1 : 500	104	73,90	28,94									
1 : 4	25,9	0,49	98,11	25,4	0,79	96,89	25,9	0,27	98,96	26,9	0,20	99,26
1 : 10	25,9	0,97	96,25	25,4	1,45	94,29	25,9	0,72	97,22	26,9	0,31	98,85
1 : 20	25,9	1,47	94,32	25,4	1,98	92,20	25,9	0,48	98,15	26,9	0,19	99,29
1 : 50	25,9	2,21	91,47	25,4	2,85	88,78	25,9	0,78	96,99	26,9	0,12	99,55
1 : 100	25,9	5,71	77,95	25,4	5,93	76,65	25,9	3,92	84,86	26,9	0,18	99,33
1 : 200	25,9	16,10	37,84	25,4	15,00	40,94	25,9	14,40	44,40	26,9	0,43	98,40
1 : 500	25,9	19,50	24,71	25,4	18,00	29,13	25,9	18,00	30,50	26,9	0,78	97,10

7.2.2. TEMPO DE EQUILÍBRIO

Uma vez estabelecido as razões solo:contaminante e seguindo a norma de utilizar 80% do volume total do tubo Falcon utilizado nos ensaios, as etapas subseqüentes do equilíbrio em lote foram realizadas utilizando as proporções estabelecidas na etapa anterior, ou seja, 1:900 para o Cd mono-elementar e 1:500 para o restante dos tratamentos. Também foram estabelecidos nesta etapa, 6 diferentes tempos (1h, 4hs, 8hs, 24hs, 48hs e 72hs). Essas combinações (razões solo:contaminante X diferentes tempos), se faz necessário visando determinar o tempo mínimo necessário para se estabelecer o equilíbrio entre a fase sólida e a solução. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas em papel filtro de filtragem rápida e logo depois lidas no ICP-Plasma.

A tabela 7.2 mostra a determinação do tempo de equilíbrio para as soluções mono e multielementar estudadas.

De acordo com a tabela 7.2, o equilíbrio da sorção foi atingido em 4 horas para os elementos Zn, Ni e Cd no sistema mono-elementar e 8 horas para o sistema multielementar. CRESCÊNCIO JÚNIOR (2008), estudando a sorção de metais pesados em materiais turfosos, testou o tempo de equilíbrio dos íons Cd e Cu em ensaio similar a este, e encontrou que o equilíbrio da sorção foi atingido em 8 horas para os dois íons quando foi utilizada uma turfa proveniente do Canadá e 4 horas para o íon cádmio e 24 horas para o íon cobre quando se utilizou uma turfa nacional proveniente do município de Rezende-RJ. Como para o Pb não foi estabelecida a proporção biosorvente/solução preconizada no ensaio anterior, o mesmo não foi testado nesta etapa.

Como o intervalo mínimo do tempo de equilíbrio preconizado para este método, segundo a USEPA (1995), é de 24 horas, todas as determinações aqui apresentadas (4 e 8 horas), estão abaixo do estabelecido para o método. Isso significa (principalmente quando os dados são seguidos de valores negativos de variação de concentrações, tanto no sistema mono como multielementar), que ocorre a tendência de dessorção. Este fenômeno já demonstra que a natureza das ligações entre adsorvente e adsorvato são fracas e a reversão da adsorção, neste caso, se dá num intervalo de tempo mais curto (4 e 8 horas). Logicamente, nestes ensaios foram utilizadas concentrações de contaminantes extremamente altas em relação às concentrações reais encontradas no site contaminado em estudo.

Tabela 7.2: Determinação do tempo de equilíbrio para as soluções contaminantes isoladas (monoelementar) e em conjunto (multielementar):

Tempo	Zn		Ni		Cd		Pb	
	Conc. (mg.kg ⁻¹)	ΔC (%)	Conc. (mg.kg ⁻¹)	ΔC (%)	Conc. (mg.kg ⁻¹)	ΔC (%)	Conc. (mg.kg ⁻¹)	ΔC (%)
0	104,00	-						
1h	71,80	30,96						
4h	71,00	1,11						
8h	70,30	0,99						
24h	68,00	3,27						
48h	68,10	-0,14						
72h	68,70	-0,88						
0			102,00	-				
1h			74,70	26,76				
4h			73,20	2,01				
8h			71,20	2,73				
24h			71,80	-0,84				
48h			73,10	-1,81				
72h			75,20	-2,87				
0					102,00	-		
1h					74,80	26,67		
4h					72,00	3,74		
8h					71,40	0,83		
24h					69,40	2,80		
48h					70,60	-1,73		
72h					68,10	3,54		
0	25,90	-	25,40	-	25,90	-	26,90	-
1h	18,90	27,03	17,70	30,31	18,10	30,12	2,81	89,55
4h	17,20	8,99	16,20	8,47	16,10	11,05	1,23	56,23
8h	17,00	1,16	16,40	-1,23	15,90	1,24	1,02	17,07
24h	17,50	-2,94	16,80	-2,44	16,30	-2,52	0,74	27,45
48h	16,80	4,00	16,20	-3,57	15,60	4,29	0,58	21,62
72h	16,90	-0,59	16,30	-0,62	15,60	0,00	0,52	10,34

Logo, cautelas devem ser tomadas, quando se conclui testes de bancadas em situações muito adversas do que ocorre *in loco*. Como as concentrações multielementares do site estudado são muito inferiores a 100 mg.kg^{-1} , acredita-se que o tempo de equilíbrio no mesmo deva ser muito maior do que aqui estabelecido e que o fenômeno de desorção não se estabeleça dentro de um intervalo razoável de mudança das celular reativas das barreiras em campo, estabelecidas no projeto de engenharia.

Estudos de caracterização das propriedades superficiais realizados por SCHNEIDER (1995), demonstraram que a biomassa aqui testada apresenta uma alta concentração de sítios negativos na superfície e um comportamento de troca iônica catiônico fraco. Um material de troca iônica pode ser definido como uma matriz contendo íons ligados a grupos superficiais, capazes de serem trocados com íons da fase líquida circundante. Basicamente, os grupos superficiais responsáveis pela troca iônica são classificados em cinco tipos básicos (catiônicos fortemente ácidos; catiônicos fracamente ácidos, aniônicos fortemente básicos; aniônicos fracamente básicos e quelantes). Os materiais ditos como catiônicos são aqueles que trocam cátions, e os materiais aniônicos são aqueles que trocam ânions. A classificação entre fortes e fracos é oriunda de quando derivados de um ácido ou uma base forte ou de um ácido ou base fraca. Logo, nesta biomassa ocorre à troca do metal pesado ionizado pelos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} existentes no tecido vegetal morto da *Salvinia herzogii*.

7.2.3. ENSAIO DE EQUILIBRIO DE LOTE PROPRIAMENTE DITO

Uma vez definida a razão solo:contaminante e o tempo de equilíbrio nas etapas anteriores, foi realizado então o ensaio de equilíbrio de lote propriamente dito. Este ensaio consiste em colocar a biomassa de macrófita estabelecida da relação solo:contaminante, sob agitação, durante o tempo de equilíbrio (também pré-definido), usando 8 concentrações diferentes de soluções contaminantes mono e multielementares de Zn, Ni, Cd e Pb (1; 5; 10; 20; 40; 60; 80 e 100 mg.kg^{-1}). Após serem submetidas as agitações, as amostras foram devidamente filtradas e analisadas no ICP-OAS da Embrapa Solos. Os resultados encontram-se na tabela 7.3.

Tabela 7.3: Valores de concentração e percentual de adsorção na biomassa de macrófitas para as soluções contaminantes isoladas (monoelementar) e em conjunto (multielementar):

	Zn			Ni			Cd			Pb		
	(C ₀) mg.kg ⁻¹	(C _{eq}) mg.kg ⁻¹	% adsorção	(C ₀) mg.kg ⁻¹	(C _{eq}) mg.kg ⁻¹	% adsorção	(C ₀) mg.kg ⁻¹	(C _{eq}) mg.kg ⁻¹	% adsorção	(C _{eq}) mg.kg ⁻¹	(C ₀) mg.kg ⁻¹	% adsorção
1	1,100	0,019	98,3									
5	6,110	0,076	98,8									
10	12,900	0,337	97,4									
20	24,500	3,560	85,5									
40	48,400	13,500	72,1									
60	70,400	29,300	58,4									
80	94,600	44,100	53,4									
100	115,00	61,800	46,3									
1				1,070	0,000	100,0						
5				5,720	0,141	97,5						
10				11,500	0,463	96,0						
20				23,200	2,770	88,1						
40				45,100	13,400	70,3						
60				66,900	29,800	55,5						
80				88,400	44,800	49,3						
100				110,00	64,100	41,7						
1							0,880	0,000	100,00			
5							5,580	0,034	99,391			
10							11,900	0,158	98,672			
20							23,500	1,470	93,745			
40							47,800	12,300	74,268			
60							70,300	25,200	64,154			
80							94,000	42,000	55,319			
100							112,00	59,100	47,232			
1										0,998	0,000	100,0
5										5,410	0,000	100,0
10										13,400	0,000	100,0
20										25,700	0,000	100,0
40										53,000	0,000	100,0
60										80,400	0,000	100,0
80										107,00	0,000	100,0
100										134,00	0,000	100,0
1	0,340	0,030	91,2	0,271	0,000	100,0	0,300	0,000	100,00	0,000	0,000	100,0
5	1,540	0,027	98,2	1,430	0,000	100,0	1,540	0,008	99,481	1,220	0,000	100,0
10	3,040	0,053	98,3	3,170	0,081	97,4	3,430	0,022	99,359	3,270	0,000	100,0
20	6,220	0,356	94,3	6,110	0,497	91,9	6,350	0,179	97,181	6,900	0,000	100,0
40	12,400	2,610	79,0	12,000	2,790	76,8	13,100	2,030	84,504	13,900	0,000	100,0
60	18,900	6,680	64,7	18,300	6,580	64,0	19,900	6,060	69,548	21,800	0,308	98,6
80	24,800	10,900	56,0	23,800	10,900	54,2	25,500	10,200	60,000	29,600	0,661	97,8
100	28,300	17,500	38,2	27,400	16,800	38,7	28,600	17,100	40,210	33,600	1,930	94,3

7.2.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo de separação (MILHOME, 2006). Mediante a construção das isotermas de adsorção é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorvato presente na superfície da biomassa e a quantidade de adsorvato em equilíbrio com a solução (VÁSQUEZ, 2005). As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida x/m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em função da concentração do soluto na fase líquida C_{eq} foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir, Freundlich e de Sorção Constante (Linear) de acordo com as equações descritas nesta seção.

As isotermas de adsorção foram obtidas pela adição de 0,0444 g de biomassa de macrófitas para o Cd mono-elementar e 0,0798 g para o restante dos elementos, tanto mono (isolados), como em sistema multielementar, em frascos tipo Falcon (50 ml), contendo 35 ml das soluções de interesse, numa faixa de concentração de 1 a 100 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Os frascos foram vedados e mantidos sob agitação durante 4 horas para os íons Zn, Ni e Cd isolados e 8 horas para o mix (sistema multielementar). As soluções após estes períodos foram filtradas e suas concentrações residuais determinadas em ICP-OAS.

O comportamento da sorção pode ser observado nas figuras 7.1 a 7.18, para cada cátion nas soluções mono-iônicas e nas figuras 7.19 a 7.24 nas soluções multi-iônicas.

As isotermas obtidas experimentalmente demonstraram um forte caráter não linear, apresentando uma configuração retilínea. Os ajustes dos resultados dos ensaios foram então testados para os modelos: Linear, Langmuir e Freundlich. Os modelos de Langmuir e de Freundlich também foram linearizados. Com base nas análises de regressão linear, foram obtidos os coeficientes de determinação dos referidos modelos, e, assim, escolhidos os que melhor se ajustaram aos dados analisados para cada ensaio.

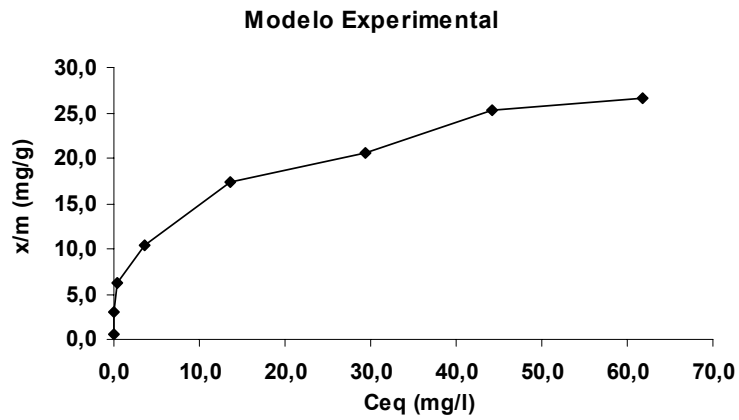


Figura 7.1: Isotherma de adsorção Experimental para o íon Zn^{2+} (monoelementar).

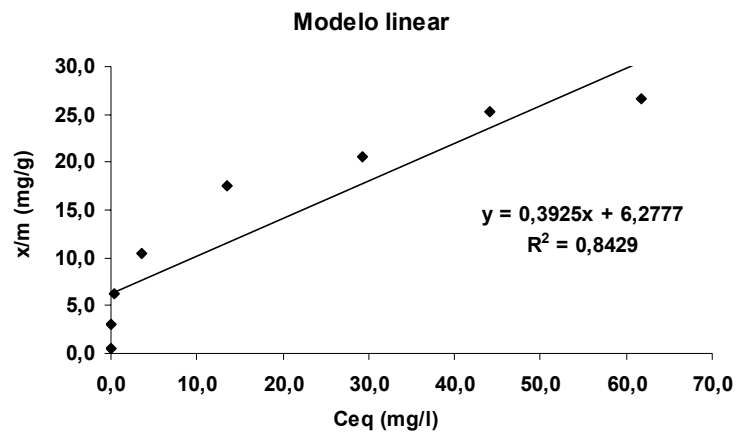


Figura 7.2: Isotherma de adsorção Linear para o íon Zn^{2+} (monoelementar).

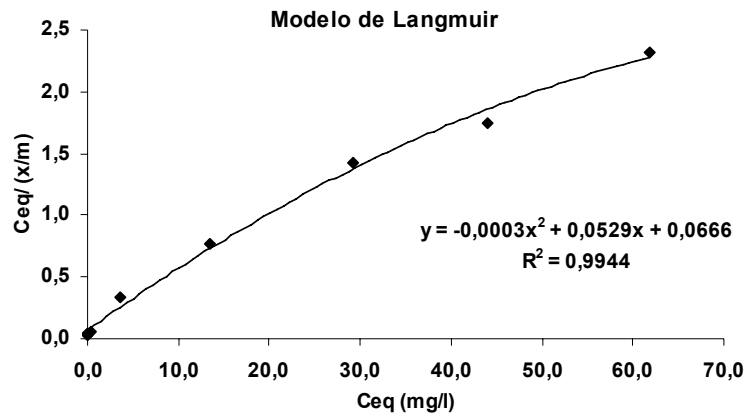


Figura 7.3: Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Zn^{2+} (monoelementar).

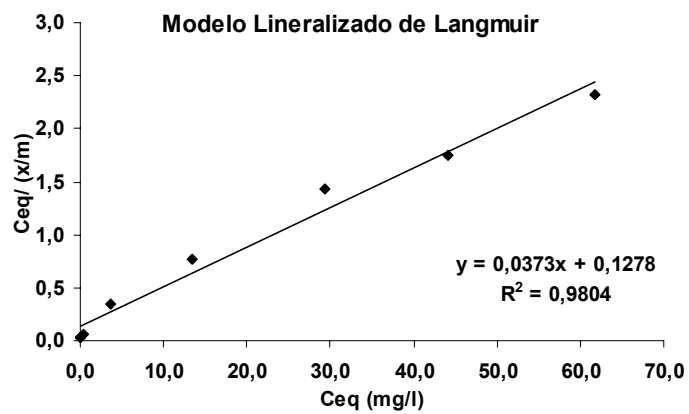


Figura 7.4: Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Zn^{2+} (monoelementar).

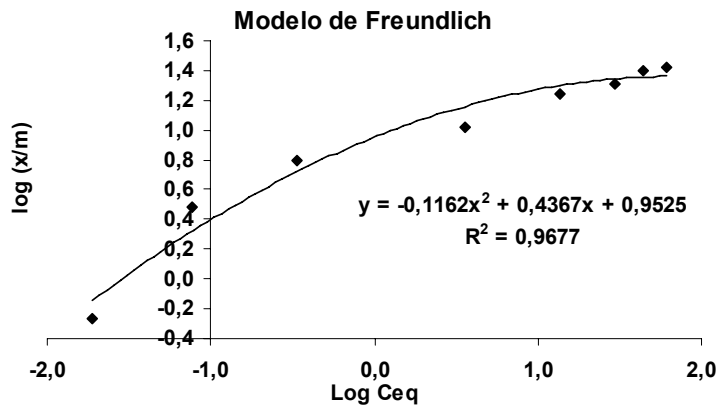


Figura 7.5: Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Zn^{2+} (monoelementar).

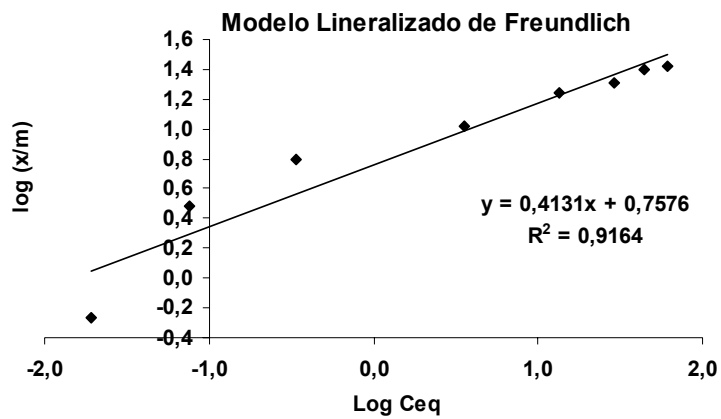


Figura 7.6: Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Zn^{2+} (monoelementar).

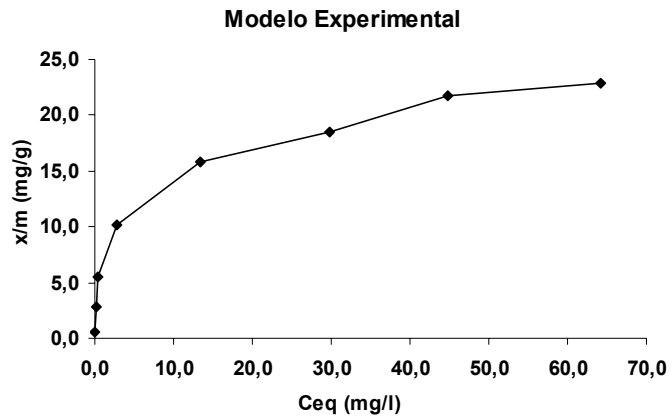


Figura 7.7: Isotherma de adsorção Experimental para o íon Ni²⁺ (monoelementar).

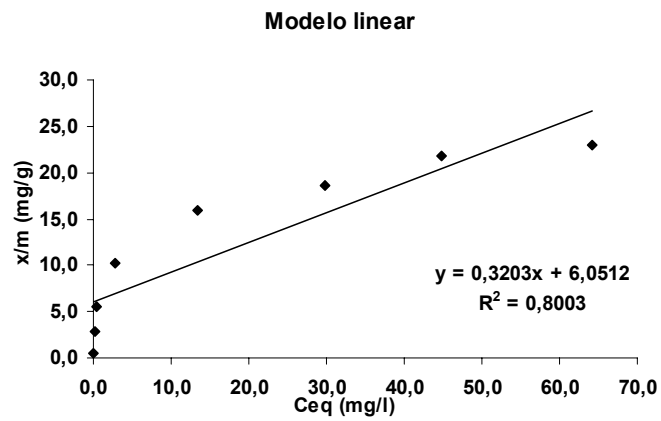


Figura 7.8: Isotherma de adsorção Linear para o íon Ni²⁺ (monoelementar).

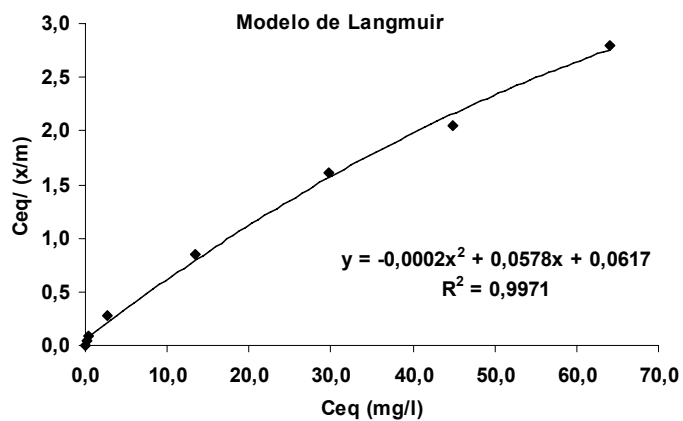


Figura 7.9: Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Ni²⁺ (monoelementar).

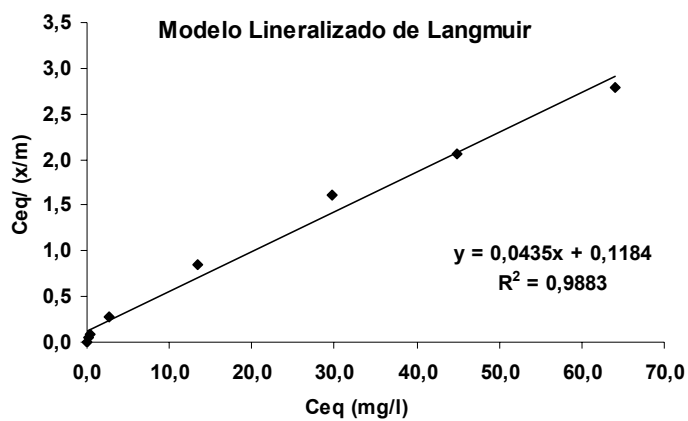


Figura 7.10: Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Ni²⁺ (monoelementar).

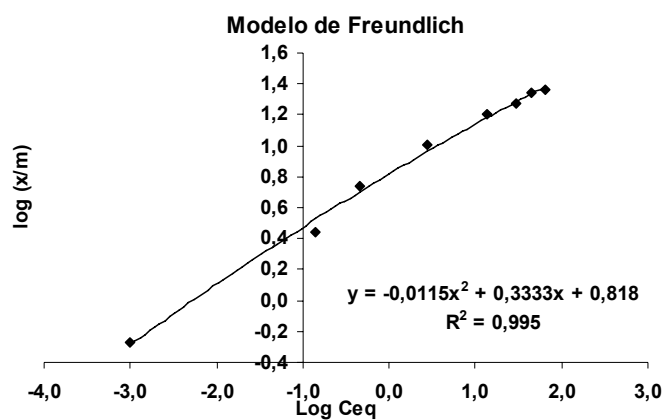


Figura 7.11: Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Ni^{2+} (monoelementar).

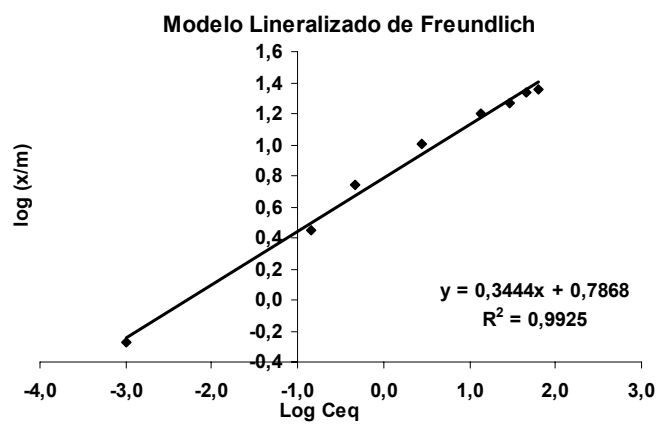


Figura 7.12: Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Ni^{2+} (monoelementar).

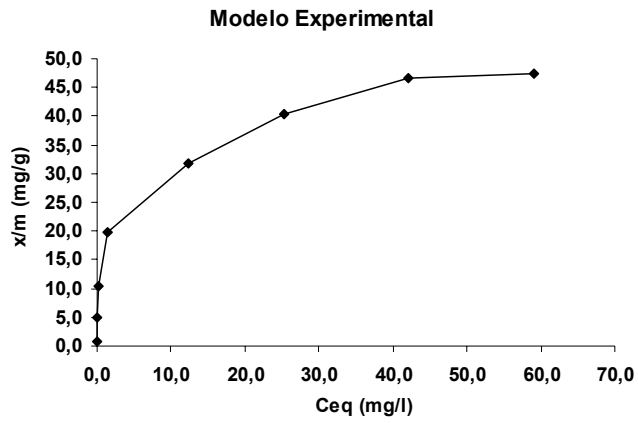


Figura 7.13: Isoterma de adsorção Experimental para o íon Cd^{2+} (monoelementar).

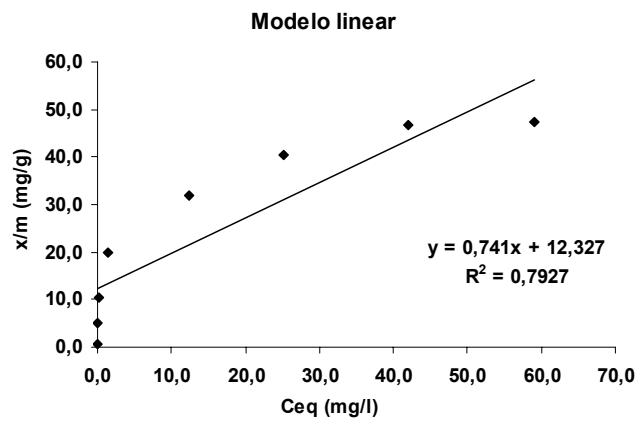


Figura 7.14: Isoterma de adsorção Linear para o íon Cd^{2+} (monoelementar).

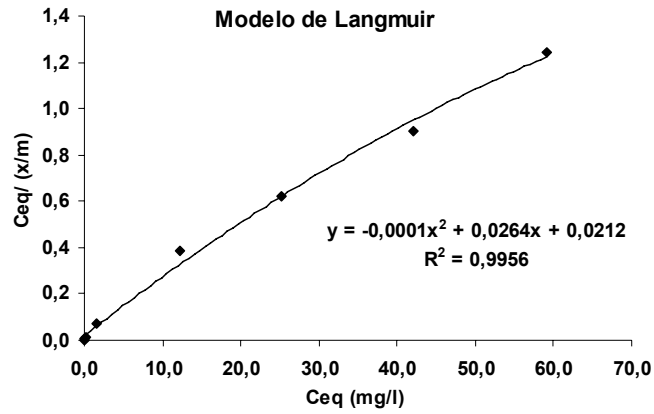


Figura 7.15: Isoterma de adsorção de Langmuir para o íon Cd^{2+} (monoelementar).

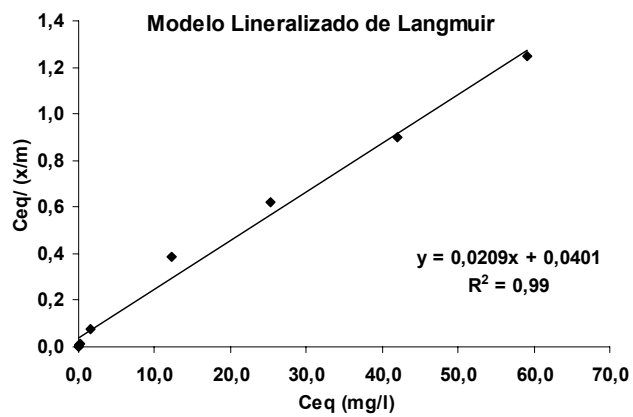


Figura 7.16: Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o íon Cd^{2+} (monoelementar).

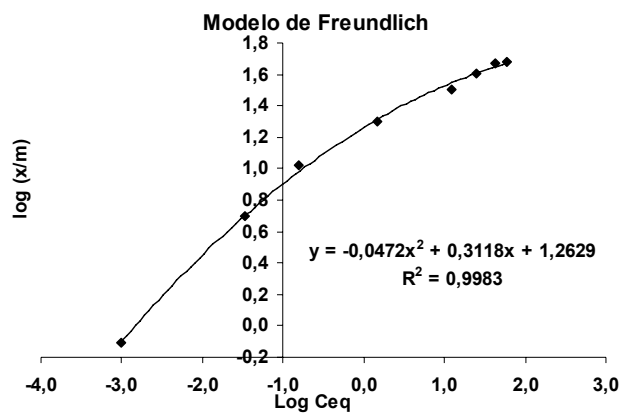


Figura 7.17: Isoterma de adsorção de Freundlich para o íon Cd^{2+} (monoelementar).

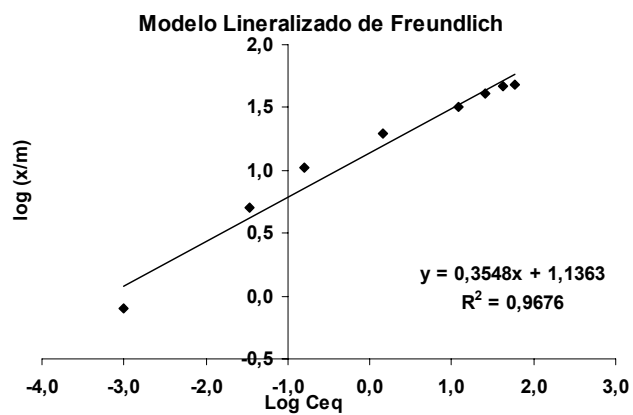


Figura 7.18: Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para o íon Cd^{2+} (monoelementar).

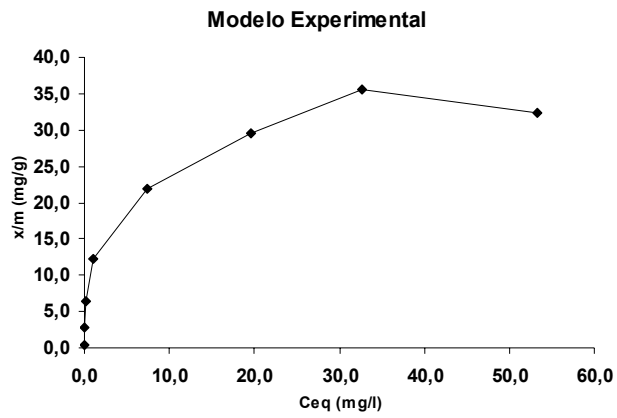


Figura 7.19: Isotherma de adsorção Experimental para o MIX(multielementar).

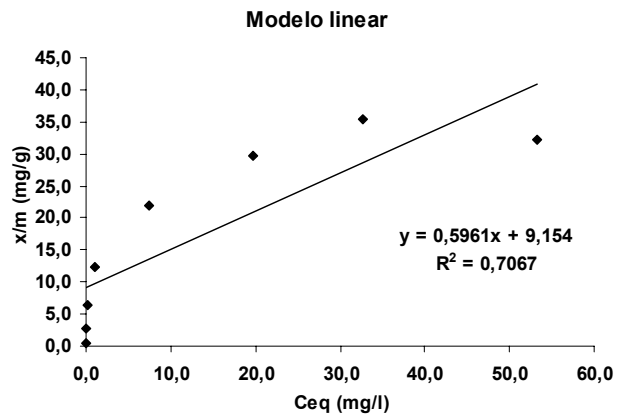


Figura 7.20: Isotherma de adsorção Linear para o MIX(multielementar).

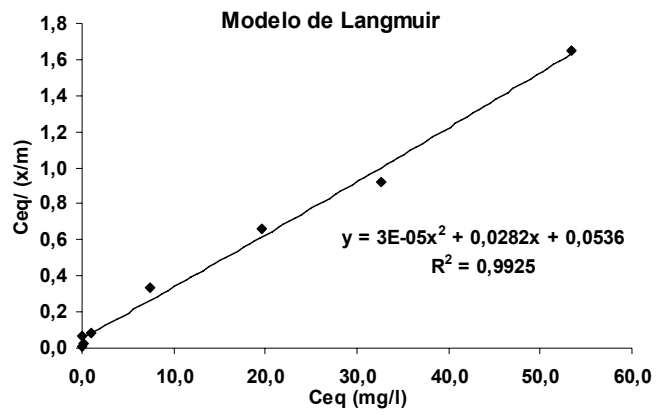


Figura 7.21: Isoterma de adsorção de Langmuir para o MIX (multielementar).

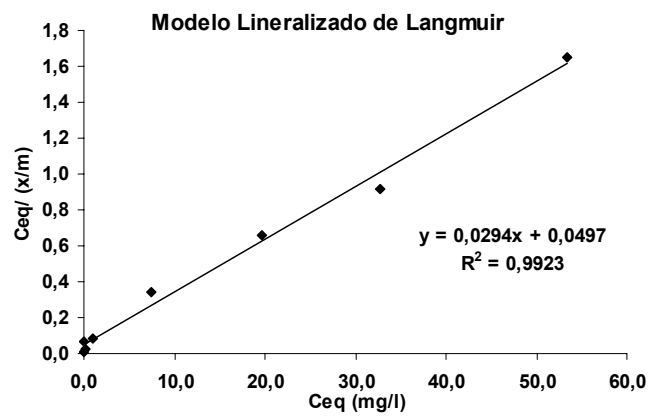


Figura 7.22: Isoterma de adsorção Linearizada de Langmuir para o MIX (multielementar).

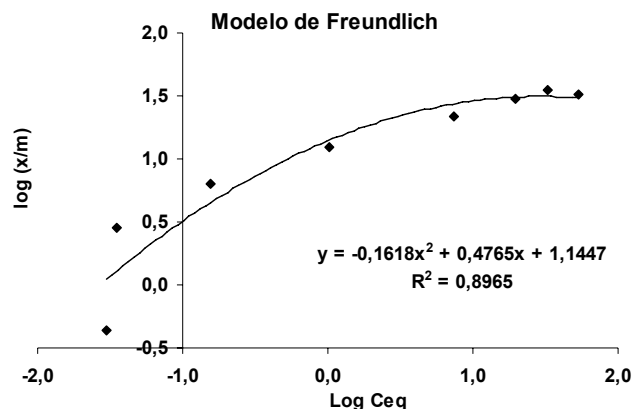


Figura 7.23: Isoterma de adsorção de Freundlich para MIX (multielementar).

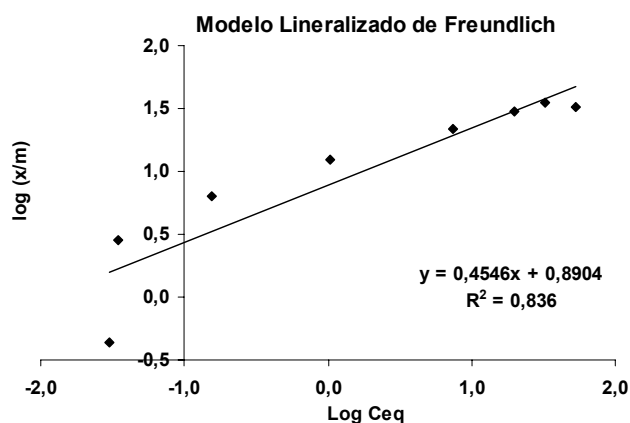


Figura 7.24: Isoterma de adsorção Linearizada de Freundlich para MIX (multielementar).

De acordo com SCHNEIDER (1995), essa biomassa seca de macrófita aquática apresenta uma alta concentração de grupos superficiais ácidos e um comportamento de troca iônica típico de materiais catiônicos fracos. Logo, esse autor estabeleceu como hipótese de que o mecanismo de sorção de metais pesados por esta biomassa seja decorrente de reações de troca iônica. Esse autor realizou ensaios de sorção de cobre em frascos agitados (2 g.L⁻¹ de biosorvente, 30 min de agitação) por esta biomassa de forma hydrogenada e não hydrogenada, e observou que, quando a biomassa está na forma hydrogenada, há um decréscimo do pH do meio, demonstrando que a sorção de cobre é acompanhada pela liberação de íons H⁺ para a solução. Porém, quando a biomassa está

na forma não hydrogenada, o pH permanece constante ou até eleva-se ligeiramente, indicando que, caso o mecanismo seja de troca iônica, o Cu^{2+} é trocado por outros íons na biomassa das macrófitas. Os resultados deste ensaio para a *Salvinia herzogii*, foram, respectivamente para a forma não-hydrogenada e hydrogenada de: pH inicial (5,7 e 5,7); pH final (6,4 e 3,7); Concentração Inicial, mg.L^{-1} (6,3 e 6,3); Concentração Final, mg.L^{-1} (0,4 e 0,5) e Percentual de Remoção (94% e 92%).

A fim de verificar essa hipótese de que o mecanismo de sorção de metais pesados na biomassa de macrófitas seja decorrente de reações de troca iônica, SCHNEIDER (1995), realizou a análise do meio aquoso após uma reação de sorção da biomassa não hydrogenada de *Potamogeton lucens*, com uma solução aproximadamente de 100 mg.L^{-1} de cobre em água deionizada, e o mesmo observou que, após o sistema entrar em equilíbrio, houve uma alta remoção de cobre, e a liberação de diversos outros cátions no meio aquoso e que o pH variou muito pouco. O balanço estequiométrico mostrou que a biomassa sorveu $0,633 \text{ meq.g}^{-1}$ de Cu^{2+} e que liberou $0,621 \text{ meq.g}^{-1}$ na forma dos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Mn^{2+} . Ainda, ressaltou o autor, que se deve levar em conta que os outros elementos metálicos presentes em menores concentrações na biomassa, e não considerados na análise, podem ter sido trocados pelo Cu^{2+} , sendo esses possivelmente os responsáveis pelo fechamento do balanço. Um ensaio paralelo em branco, onde se agitou a biomassa com água deionizada sem cobre, demonstrou que a biomassa de *P. lucens* adsorve íons H^+ do meio e libera Na^+ , K^+ e mínimas quantidades de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{3+} . O mesmo estudo foi realizado com a biomassa de *P. lucens* na forma hydrogenada e observou-se que nenhum outro cátion (com exceção do H^+) foi liberado para o meio aquoso, de forma que houve uma brusca queda do pH do meio. Neste caso, a troca iônica ocorreu somente com íons H^+ . Observou-se também, que a remoção de cobre foi maior com a planta não hydrogenada do que na forma hydrogenada, o que demonstra que a planta apresenta uma maior afinidade pelos íons H^+ do que pela maioria dos cátions naturalmente adsorvidos no biossorvente (Tabela 7.4).

Tabela 7.4: Concentração de íons metálicos liberados para o meio aquoso após a reação de *Potamogeton lucens* nas formas hidrogenada e não hidrogenada com uma solução de cobre (5 g.L⁻¹ de bioissorvente e 30 minutos de agitação). FONTE: SCHNEIDER (1995):

Elemento Químico	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)		Concentração Final (mg.L ⁻¹)		Controle (água deionizada) (mg.L ⁻¹)	
	Não Hidrog.	Hidrogenada	Não Hidrog.	Hidrogenada	Não Hidrog.	Hidrogenada
Na ⁺	ND	ND	14,8	ND	5,1	ND
K ⁺	ND	ND	28,0	ND	6,7	ND
Ca ²⁺	ND	ND	12,5	ND	0,2	ND
Mg ²⁺	ND	ND	12,7	ND	0,1	ND
Fe ³⁺	ND	ND	ND	ND	0,09	ND
Mn ²⁺	ND	ND	2,3	ND	ND	ND
Cu ²⁺	103	99	2,5	14,8	ND	ND
pH	4,9	5,4	5,1	2,6	7,2	3,8

Na tabela 7.5 encontram-se os valores medidos por SCHNEIDER (1995), de íons H⁺ liberados para o meio aquoso após a reação das plantas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichornia crassipes* na forma hidrogenada com soluções de 50 ml.L⁻¹ de níquel, cobre e zinco. A relação estequiométrica entre os íons H⁺ liberados para o meio aquoso e os metais sorvidos na biomassa é de aproximadamente 2 quando expressos em mólis e de aproximadamente de 1 quando expressos em equivalentes-grama. Dessa forma, confirma-se que o fenômeno de sorção de metais pesados pelas biomassas em estudo ocorre se não totalmente, quase que exclusivamente por reações de troca iônica com grupos superficiais ácidos presentes nas plantas.

A tabela 7.6 apresenta a capacidade de troca iônica das biomassas medidas por SCHNEIDER (1995), na presença de um excesso de um determinado cátion, em pH 5,5 (+/- 0,2). A capacidade de troca iônica segue a ordem: metais de transição > metais alcalinos-terrosos > metais alcalinos. É importante observar que, entre os metais de transição, há uma maior afinidade da biomassa pelos elementos chumbo e cobre do que pelos os elementos níquel, zinco e cádmio. A capacidade máxima de troca iônica obtida para esses metais, da ordem de 1,4 meq.g⁻¹ para o *Potamogeton lucens*; 0,9 meq.g⁻¹ para a *Salvinia herzogii* e 0,6 meq.g⁻¹ para a *Eichornia crassipes*, corresponde aos valores medidos de grupos carboxila nos materiais, sendo esses, portanto, os principais

responsáveis pelas propriedades de troca iônica das plantas aquáticas secas (biomassa) nesta faixa de pH.

Tabela 7.5: Relação estequiométrica entre o número de mols de H⁺ liberados para a solução e o número de mols de metais sorvidos pela biomassa na forma hidrogenada. FONTE: SCHNEIDER (1995):

Biossorvente Metal	Conc. Inicial (mg.L ⁻¹)	Conc. Final (mg.L ⁻¹)	pH Inicial	pH Final	H ⁺ / Me ²⁺ (mol)	H ⁺ / Me ²⁺ (eq)
<i>P. lucens</i> - Ni	41,8	24,2	5,1	3,1	2,11	1,06
<i>S. herzogii</i> - Ni	41,8	29,7	5,1	3,3	2,01	0,99
<i>E. Crassipes</i> - Ni	41,8	31,9	5,1	3,4	1,86	1,03
<i>P. lucens</i> - Cu	49,5	19,8	5,0	2,8	2,11	1,05
<i>S. herzogii</i> - Cu	49,5	29,7	5,0	3,1	1,98	1,00
<i>E. Crassipes</i> - Cu	49,5	35,2	5,0	3,2	2,07	0,93
<i>P. lucens</i> - Zn	50,1	29,7	5,1	3,1	2,17	1,08
<i>S. herzogii</i> - Zn	50,1	36,3	5,1	3,3	2,00	1,00
<i>E. Crassipes</i> - Zn	50,1	39,6	5,1	3,4	1,93	0,96

Tabela 7.6: Capacidade de troca iônica da biomassa das plantas *Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichornia crassipes* para diferentes cátions em pH 5,5 (+/- 0,2). FONTE: SCHNEIDER (1995):

Cátion	<i>P. lucens</i> (meq.g ⁻¹)	<i>S. herzogii</i> (meq.g ⁻¹)	<i>E. crassipes</i> (meq.g ⁻¹)
Na ⁺	0,8	0,5	0,3
K ⁺	0,8	0,5	0,3
Mg ²⁺	1,0	0,6	0,3
Ca ²⁺	1,0	0,6	0,4
Ni ²⁺	1,2	0,7	0,4
Cu ²⁺	1,4	0,9	0,5
Zn ²⁺	1,2	0,7	0,5
Cd ²⁺	1,3	0,7	0,5
Pb ²⁺	1,4	0,9	0,6

Materiais de troca iônica poderão mostrar uma preferência por tipo particular de íon. Essa preferência pode ser caracterizada em termos de um “coeficiente de

seletividade". A interpretação desse coeficiente é a seguinte: Se $K_s^{A/B} > 1$, o material mostra preferência pelo íon A, e se $K_s^{A/B} < 1$, preferência pelo íon B. A tabela 7.7 apresenta as constantes de seletividade das reações de troca iônica do *P. lucens* medidas por SCHNEIDER (1995). Nesta tabela, observa-se que as constantes demonstraram que a biomassa possui um alto grau de preferência pelos íons H^+ e pelos metais de transição. Entre os elementos estudados, a afinidade segue a ordem: $Cu^{2+} > H^+ > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Na^+$. Desta forma, a sorção dos elementos metálicos de transição é favorecida quando os grupos carboxila apresentam-se na forma de sais (por exemplo, de sódio ou cálcio), explicando melhor o desempenho do biosorvente quando está na forma natural do que na hidrogenada. Esse comportamento é típico de materiais contendo grupos superficiais ácidos de caráter fraco, no caso dos grupos carboxila (SCHNEIDER, 1995).

Tabela 7.7: Coeficientes de seletividade de sorção de cátions pela biomassa de *Potamogeton lucens*. FONTE: SCHNEIDER (1995):

$K_s^{H/H} = 1,00$	$K_s^{H/Na} = 158,7$	$K_s^{H/Ca} = 10,10$	$K_s^{H/Ni} = 11,23$	$K_s^{H/Cu} = 0,33$	$K_s^{H/Zn} = 7,52$
$K_s^{Na/H} = 0,0063$	$K_s^{Na/Na} = 1,00$	$K_s^{Na/Ca} = 5,2 \times 10^{-4}$	$K_s^{Na/Ni} = 4,6 \times 10^{-4}$	$K_s^{Na/Cu} = 8,8 \times 10^{-6}$	$K_s^{Na/Zn} = 6,7 \times 10^{-5}$
$K_s^{Ca/H} = 0,099$	$K_s^{Ca/Na} = 1918$	$K_s^{Ca/Ca} = 1,00$	$K_s^{Ca/Ni} = 0,89$	$K_s^{Ca/Cu} = 0,025$	$K_s^{Ca/Zn} = 0,60$
$K_s^{Ni/H} = 0,089$	$K_s^{Ni/Na} = 2147$	$K_s^{Ni/Ca} = 1,12$	$K_s^{Ni/Ni} = 1,00$	$K_s^{Ni/Cu} = 0,028$	$K_s^{Ni/Zn} = 0,67$
$K_s^{Cu/H} = 3,03$	$K_s^{Cu/Na} = 113649$	$K_s^{Cu/Ca} = 39,6$	$K_s^{Cu/Ni} = 35,4$	$K_s^{Cu/Cu} = 1,00$	$K_s^{Cu/Zn} = 23,81$
$K_s^{Zn/H} = 0,133$	$K_s^{Zn/Na} = 15014$	$K_s^{Zn/Ca} = 1,67$	$K_s^{Zn/Ni} = 1,49$	$K_s^{Zn/Cu} = 0,042$	$K_s^{Zn/Zn} = 1,00$

As isotermas obtidas para a adsorção dos íons metálicos pela biomassa seca de macrófitas são exemplos de adsorção física com forças de interação adsorvente-adsorvato fortes, observada em sólidos com ampla distribuição de tamanho de poro (BRANDÃO, 2006). De acordo com SOUZA (2007) e GOMES (2000), as isotermas de adsorção monoelementar obtidas podem ser classificadas (segundo a classificação dada por GILES (1974), no formato tipo L, que indicam que à medida que os sítios disponíveis vão sendo preenchidos fica mais difícil a acomodação dos íons metálicos do adsorvente. BRANDÃO (2006) relatou que as isotermas côncavas ao eixo da concentração, como as isotermas de Langmuir (tipo L), são favoráveis, e grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto. A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluída e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido

aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase fluida restante. Envolve fenômeno de condensação ou atração por forças de Van der Waals (CIOLA, 1981). Este tipo de adsorção não é localizado, logo é de caráter reversível (DABROWSKI, 2001). No interior do sólido, as moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas às forças de equilíbrio. Por causa dessas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorvato é, portanto, inalterada. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida.

O modelo de Langmuir propõe um mecanismo de adsorção homogêneo, assumindo que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície (assumindo a uniformidade da superfície do adsorvente) e que os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e possuem um número finito. Além do mais, a isoterma de Langmuir presuppõe também que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto (adsorção lateral) e que a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. A equação de Langmuir é atrativa por fornecer (mediante a linearização da mesma) os coeficientes que quantificam a Capacidade Máxima de Adsorção do metal pelo biosorvente (CMA) e a Energia de Ligação ou adsorção (EA), que podem ser usados para comparar solos, biosorventes, etc, com diferentes aptidões para a adsorção. LAVERDIÈRE & KARAM (1984), citado por SOARES & CASAGRANDE (2009), sugeriram o termo Capacidade Tampão Máxima (CTM), que para alguns autores: Fator de Capacidade Máxima (FCM), obtido do produto da Constante de Afinidade (K_L), (neste trabalho denominado de Energia de Adsorção (EA)), e Capacidade Máxima de Adsorção (CMA), para exprimir o aumento da quantidade adsorvida do elemento por unidade de aumento em sua concentração de equilíbrio. Solos ou biosorventes com altos valores de CTM apresentam alta capacidade de adsorção, o que torna um elemento essencial pouco disponível para as plantas ou atenua o potencial poluente de um elemento contaminante.

O modelo de Freundlich, por sua vez, considera que os sítios de adsorção tem diferentes afinidades pelo adsorvato, ou seja, a adsorção é realizada numa superfície heterogênea, e os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiros. Segundo o modelo, a energia de adsorção decresce logaritmicamente, na medida em que a

superfície vai sendo coberta pelo adsorvato. Considera-se também que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração. A linearização do modelo de Freundlich que é dada pela equação ($\text{Log}[\text{Qadsorção}] = \text{Log } K_F + 1/n \text{ Log } C_{eq}$), onde; $[\text{Qadsorção}]$ é a quantidade de soluto retida pela biomassa; C_{eq} é a concentração do soluto na solução; K_F é o coeficiente de Freundlich, intercepto que indica a capacidade do biosorvente em reter um soluto; e n , é um parâmetro adimensional de valor entre 0 e 1, associado à inclinação da isoterma e que indica a afinidade da biomassa pelo soluto. A maior desvantagem da isoterma de Freundlich é não prever a adsorção máxima, mas, entretanto, é possível obter várias inclinações da curva (n), o que revela diferentes sítios de ligação (SPARRKS, 1995). Segundo SPOSITO (1980), citado por SOARES & CASAGRANDE (2009), matematicamente o parâmetro n pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade dos sítios de adsorção. À medida que n aproxima-se de zero, a heterogeneidade da superfície aumenta. Quando n tende à unidade, a superfície adsorvente tende a se tornar homogênea. A flexibilidade das duas constantes de Freundlich constitui uma facilidade para o ajuste da curva, mas não garante a precisão se os resultados forem extrapolados além dos pontos experimentais (CHEN *et al.*, 1999). A capacidade prognostica da isoterma de Freundlich restringe-se a soluções muito diluídas.

As isotermas de adsorção, em sistema monoelementar, experimentais, lineares, de Langmuir e de Freundlich, essas últimas também linearizadas, dos íons metálicos estudados, são mostrados nas figuras 7.1 a 7.24 e os parâmetros determinados para cada modelo encontram-se na tabela 7.8.

Tabela 7.8: Parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich obtidos nos ensaios de bateladas para os diferentes metais de interesse em sistema monoelementar e multielementar:

ÍON	Langmuir			Freundlich		
	CMA (mg.g ⁻¹)	EA (L.mg ⁻¹)	R ²	K _F (L.mg ⁻¹)	1/n	R ²
Ni ²⁺	23,00	0,37	0,988	6,12	2,90	0,993
Cd ²⁺	47,86	0,52	0,990	13,69	2,81	0,968
Zn ²⁺	26,78	0,29	0,980	5,72	2,42	0,916
Mix	33,99	0,03	0,992	7,77	2,19	0,836

A aplicabilidade dos dados experimentais de Langmuir e Freundlich revela que a isoterma de Langmuir descreve adequadamente o mecanismo de adsorção para os íons

Cd^{2+} e Zn^{2+} (em sistema monoelementar) e no mix (sistema multielementar), enquanto que o íon Ni^{2+} segue a isoterma de Freundlich, como pode ser observado ao se analisar pelos valores do coeficiente de correlação R^2 apresentados.

A Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) pelo biosorvente dos metais de interesse estudados seguiu a seguinte ordem: $\text{Cd}^{2+} > \text{mix} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. MOREIRA (2008), estudou em ensaios de batelada e coluna de leito fixo, a adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju (*Anacardium occidentale* L.), e concluiu que a CMA dos metais tóxicos ensaiados, quando em sistema monoelementar, seguiu a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. Quando em sistema multielementar (mix desses elementos), a CMA seguiu a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. SCHNEIDER (1995), ensaiou essa mesma biomassa aqui estudada (*Salvinia herzogii*) e chegou a valores muito próximos aos aqui encontrados. Para o Zn^{2+} , SCHNEIDER (1995), encontrou um EA de $0,28 \text{ L.mg}^{-1}$ e CMA de $18,1 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o Ni^{2+} , o mesmo encontrou um EA de $0,37 \text{ L.mg}^{-1}$ e CMA de $14,4 \text{ mg.g}^{-1}$ (ambos os íons apresentaram o R^2 muito próximos aos aqui encontrados). Apesar do Pb^{2+} não ter sido ensaiado neste trabalho, SCHNEIDER (1995), verificou que quando a biomassa de macrófita utilizada foi o *Potamogeton lucens*, a capacidade de acumulação de metais pesados (Pb, Cd, Cu, Zn, Ni e Cr) foi significativamente maior nesta espécie em relação às biomassas de *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes*, que apresentaram desempenho semelhantes entre si. Verificou também, que as isotermas são independentes da granulometria das biomassas das macrófitas, desde que fornecido o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio (a granulometria influencia somente na cinética, e não na capacidade de sorção dos metais pelas plantas). Para o metal chumbo, por exemplo, o equilíbrio é atingido em 141 mg.g^{-1} (ou 14,1% em massa), mostrando a grande afinidade dos grupos funcionais presentes nestas macrófitas para com esse elemento. Independente do tecido vegetal utilizado, a sorção, quando expressa em mg.g^{-1} , segue a seguinte ordem: $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr(III)}$, o que mostra a influência da massa atômica dos metais. Também neste trabalho, SCHNEIDER (1995), concluiu que a aplicação dos modelos de sorção demonstrou que também a equação de Langmuir melhor descreveu o fenômeno de sorção do que a equação de Freundlich.

De acordo com a tabela 7.9., nota-se que o pH no equilíbrio do meio na sorção dos metais estudados abaixa à medida que se aumenta a concentração dos metais, tanto no sistema monoelementar como no multielementar. Os baixos valores encontrados em pH ácido devem-se à diminuição do número de grupos funcionais dissociados na

superfície dos tecidos da macrófita. SCHNEIDER (1995), observou que quando o uso da biomassa de macrófita é a *Salvinia herzogii*, a remoção do Níquel é máxima entre pH 5,5 e 7,0, e a de cobre entre o pH 5,0 e 6,6 e a de zinco entre pH 5,5 e 7,5. A queda na sorção em pH's inferiores a 4,7 confere com o pH de ionização dos grupos carboxila. A brusca diminuição na sorção que ocorre em pH 7,0 para o níquel, pH 6,6 para o cobre e em pH 7,5 para o zinco, deve-se a formação das espécies insolúveis Ni(OH)₂(s), Cu(OH)₂(s) e Zn(OH)₂(s). Esses hidróxidos insolúveis não aderem na interface sorvente/solução e também não são “adsorvidos” na matriz biológica. Isso demonstra que os metais são somente removidos quando presentes na forma iônica. No caso dos elementos em estudo, na forma Ni²⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺.

Ao contrário da pH que diminuiu com o aumento da concentração dos metais pesados de interesse, a condutividade elétrica (CE) também aumentou com o aumento da concentração iônica dos tratamentos, mostrando maior concentração de íons dissolvidos na solução final.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor R_L (Fator de Separação). Este poderá ser calculado utilizando-se os resultados obtidos da Capacidade Máxima de Adsorção (CMA) e a Energia de Adsorção (EA). O valor de R_L é obtido através da equação 7.1. A tabela 7.10, mostra os limites de valores para R_L no processo de adsorção (NGAH, *et al.*, 2002; BABEL & KURNIAWAN, 2004; GUPTA & ALI, 2004 e PERGHER *et al.*, 2005, todos citados por MOREIRA, 2008).

$$R_L = \frac{1}{(1+b.Co)} \quad (\text{Equação 7.1.})$$

O parâmetro R_L pode ser usado para predizer a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, de acordo com os critérios mostrados na tabela 7.10. De acordo com NGAH *et al.*, 2002, valores de R_L entre 0 e 1 indicam uma adsorção favorável. Os valores de R_L para todos os íons metálicos estudados encontram-se nesta faixa, indicando que a adsorção destes metais na biomassa seca de macrófita foi favorável.

Tabela 7.9: Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Fator de Separação (R_L) do ensaio de batelada para os metais pesados de interesse:

Tratamento	pH	CE (mS.cm)	R_L
Cd 1 mg.kg ⁻¹	6,4	42,78	0,6861
Cd 5 mg.kg ⁻¹	6,4	47,10	0,2563
Cd 10 mg.kg ⁻¹	6,4	60,81	0,1391
Cd 20 mg.kg ⁻¹	6,1	78,58	0,0756
Cd 40 mg.kg ⁻¹	5,8	115,4	0,0387
Cd 60 mg.kg ⁻¹	5,7	158,4	0,0266
Cd 80 mg.kg ⁻¹	5,6	199,0	0,0200
Cd 100 mg.kg ⁻¹	5,5	233,9	0,0169
Ni 1 mg.kg ⁻¹	6,2	63,41	0,7164
Ni 5 mg.kg ⁻¹	5,9	81,44	0,3209
Ni 10 mg.kg ⁻¹	5,8	97,32	0,1903
Ni 20 mg.kg ⁻¹	5,3	135,1	0,1043
Ni 40 mg.kg ⁻¹	4,8	213,6	0,0565
Ni 60 mg.kg ⁻¹	4,8	289,0	0,0388
Ni 80 mg.kg ⁻¹	4,7	363,3	0,0297
Ni 100 mg.kg ⁻¹	4,9	427,0	0,0240
Zn 1 mg.kg ⁻¹	6,1	62,13	0,7582
Zn 5 mg.kg ⁻¹	6,0	79,02	0,3608
Zn 10 mg.kg ⁻¹	5,7	98,37	0,2109
Zn 20 mg.kg ⁻¹	5,2	126,0	0,1234
Zn 40 mg.kg ⁻¹	5,2	197,8	0,0665
Zn 60 mg.kg ⁻¹	5,1	262,2	0,0467
Zn 80 mg.kg ⁻¹	4,8	332,9	0,0352
Zn 100 mg.kg ⁻¹	5,0	390,0	0,0291
Mix 1 mg.kg ⁻¹	6,1	60,25	0,9734
Mix 5 mg.kg ⁻¹	6,1	71,40	0,8533
Mix 10 mg.kg ⁻¹	5,8	85,95	0,7208
Mix 20 mg.kg ⁻¹	5,5	113,7	0,5658
Mix 40 mg.kg ⁻¹	5,2	163,6	0,3934
Mix 60 mg.kg ⁻¹	4,9	229,4	0,2970
Mix 80 mg.kg ⁻¹	4,8	274,1	0,2432
Mix 100 mg.kg ⁻¹	4,6	324,4	0,2204

Tabela 7.10: Valores limites do Fator de Separação (R_L) para o comportamento do processo de adsorção:

R_L	Processo de adsorção
> 1	Não favorável
= 1	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
= 0	Irreversível

Como comentado anteriormente o processo de bioadsorção pode ser simplesmente definido como a remoção de metais pesados, ou qualquer outro composto, da solução aquosa por um material biológico. Quando se utiliza o processo de bioadsorção, a compreensão dos fenômenos em termos biológicos é de que os organismos vivos são capazes de adsorver e/ou absorver solutos, sendo a adsorção um processo passivo, puramente físico-químico, e a absorção um processo ativo, onde mecanismos metabólicos das células estão envolvidos (GADD, 1990 e RARAZ, 1995).

Com o intuito de comparação da capacidade de adsorção de alguns íons metálicos com alguns resíduos agrícolas, macrófitas aquáticas e carvão ativado em sistema de batelada, com os resultados obtidos por este trabalho, foi copiada a Tabela 19 da dissertação de MOREIRA (2008) e adicionada os valores encontrados neste presente trabalho e no trabalho de SCHNEIDER (1995) (Tabela 7.11). Como os seres vivos são capazes de realizar a adsorção de metais pesados, e destes, se destacam os estudos com microorganismos (bactérias, actinomicetos, microalgas, leveduras e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas, etc.), além de partes ou tecidos específicos de certos vegetais (casca de cereais, bagaço de frutas, sementes, etc.) foram compilados as tabelas 3 a 7 da tese de SCHNEIDER (1995), que estão resumidas na Tabela 7.12, que tem como objetivo, assegurar parâmetros para comparação dos resultados obtidos por este presente trabalho.

Tabela 7.11: Comparação da capacidade de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com alguns resíduos agrícolas, carvão ativado e biomassa de macrófitas secas em sistema de batelada. FONTE: MOREIRA (2008) e SCHNEIDER (1995):

Adsorvente	Q_{max} (mg.g ⁻¹)					pH	T (°C)	C_{Biom} (g.L ⁻¹)	Referência
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}				
Bagaço do Pendúculo de Caju (monoelementar)	16,05	33,11	11,59	7,70	26,95	5,0	28	50	MOREIRA, 2008
Bagaço do Pendúculo de Caju (multielementar)	13,47	13,64	2,86	3,95	4,73	5,0	28	50	MOREIRA, 2008
Polpa de Beterraba	43,50	-	-	46,10	-	5,0	25	40	PEHLIVAN <i>et al.</i> , 2008
Casca de Arroz Tratada	54,00	10,80	5,40	14,40	7,47	6,0	32	3	KRISHNANI <i>et al.</i> , 2008
Pó da Casca de Coco Verde Tratado (monoelementar)	8,32	10,45	6,71	17,51	11,78	5,0	30	40	SOUZA, 2007
Pó da Casca de Coco Verde Tratado (multielementar)	7,89	5,09	1,72	3,24	13,26	5,0	30	40	SOUZA, 2007
Pó da Casca de Coco Verde	-	-	-	285,70	-	7,0	27	5	PINO <i>et al.</i> , 2006
Madeira de Papaya	-	19,90	-	17,35	14,44	5,0	30	5	SAEED <i>et al.</i> , 2005
Carvão derivado de Cana-de-açúcar (monoelementar)	-	-	-	38,03	31,11	4,5	25	6	MOHAN & SINGH, 2002
Carvão derivado de Cana-de-açúcar (multielementar)	-	-	-	29,77	19,02	4,5	25	6	MOHAN & SINGH, 2002
Biomassa de macrófita (<i>Potamogeton lucens</i>)	141,00	40,80	22,90	61,40	32,40	5,5	25	2	SCHNEIDER, 1995
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>)	-	19,70	14,40	-	18,10	5,5	25	2	SCHNEIDER, 1995
Biomassa de macrófita (<i>Eichhornia crassipes</i>)	-	23,10	11,60	-	19,20	5,5	25	2	SCHNEIDER, 1995
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>) (monoelementar)	-	-	23,00	47,86	26,78	6,5	25	50	PRESENTE TRABALHO
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>) (multielementar)	33,99					6,5	25	50	PRESENTE TRABALHO

Tabela 7.12: Resultados de bio sorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} obtidos por bactérias, actinomicetos, microalgas, leveduras, fungos, subprodutos industriais e macrófitas aquáticas vivas. SCHNEIDER (1995):

Espécie	Q_{max} (mg.g ⁻¹)								Referência
	Pb	Cu	Ni	Cd	Zn	Co	Ag	U	
Bactérias e Actinomicetos									
<i>Bacillus subtilis</i>	74,00	9,00	-	-	-	-	45,00	-	NAKAJIMA & SAKAGUCHI, 1986
	-	-	-	-	-	15,00	-	85,00	BRIERLEY, <i>et al.</i> , 1987
<i>Bacillus sp.</i>	-	50,00	-	-	33,00	-	-	-	COTORAS, <i>et al.</i> , 1993
<i>Escherichia coli</i>	-	-	-	-	-	6,00	-	41,00	NAKAJIMA & SAKAGUCHI, 1986
	60,00	-	-	-	-	-	54,00	-	BRIERLEY, <i>et al.</i> , 1987
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	-	-	-	-	-	9,00	-	66,00	NAKAJIMA & SAKAGUCHI, 1986
	60,00	-	-	-	-	-	36,00	-	BRIERLEY, <i>et al.</i> , 1987
<i>Streptomyces sp.</i>	55,00	-	-	-	-	-	-	240,00	GOLAB, <i>et al.</i> , 1991
<i>Streptomyces noursei</i>	36,50	9,00	0,80	3,40	1,60	-	-	-	MATTUSCHKA & STRAUBE, 1993
Microalgas									
<i>Chlorella homosphaera</i>	-	-	-	30,00	40,00	-	-	-	COSTA & LEITE, 1990
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	69,00	-	-	-	-	-	38,00	-	BRIERLEY, <i>et al.</i> , 1987
<i>Chlorella vulgaris</i>	165,00	-	-	-	-	-	55,00	-	BRIERLEY, <i>et al.</i> , 1987
Leveduras e Fungos									
<i>Candida utilis</i>	-	2,00	-	-	-	-	-	-	KHOVRYCHEV, 1973

<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	-	-	-	9,00	-	-	-	-	NORRIS & KELLY, 1997
<i>Aspergillus niger</i>	-	5,00	-	-	-	-	-	-	TOWNSLEY & ROSS, 1986
	-	-	-	4,00	-	-	-	-	KUREK, <i>et al.</i> , 1982
	-	-	-	-	-	-	-	13,00	TSEZOS & VOLESKY, 1981
<i>Penicillium chrysogenum</i>	-	-	-	3,00	-	-	-	-	KUREK, <i>et al.</i> , 1982
	-	-	-	-	-	-	-	70,00	TSEZOS & VOLESKY, 1981
<i>Rhizopus arrhizus</i>	104,00	16,00	-	30,00	20,00	-	54,00	195	TOBIN, <i>et al.</i> , 1984
	-	-	-	-	-	-	-	140	TSEZOS & VOLESKY, 1981
Subprodutos Agroindustriais									
Casca de amendoim ^{*1}	210,00	70,00	-	99,00	-	-	-	-	RANDALL, <i>et al.</i> , 1978
Lignito sulfonado	-	40,00	-	-	-	-	-	-	IBARRA & MOLINER, 1984
Casca de amendoim ^{*2}	40,00	-	-	40,00	-	-	-	-	OKIEMEN, <i>et al.</i> , 1991
Lignina de trigo	-	28,00	-	-	-	-	-	-	FERRAREZI, <i>et al.</i> , 1993
Lignina de trigo ^{*3}	-	4,00	-	-	-	-	-	-	FERRAREZI, <i>et al.</i> , 1993
Casca de árvores	-	30-50	-	-	43,00	-	-	-	GABALLAH, <i>et al.</i> , 1993
Macrófitas Aquáticas Vivas									
<i>Eichhornia crassipes</i>	Cr (VI) = 40,00 (raízes); 20,00 (Pecíolos) e 12,00 (Folhas)								SATYAKALA & JAMIL, 1992
	Cd = 19,00 (raízes); 1,30 (Pecíolos) e 0,20 (Folhas)								ROSAS & HARDY, 1987
	Pb = 25,70 (raízes) e 1,80 (Folhas)								MURAMOTO & OKI, 1983
<i>Pistia stratiotes</i>	Cr (VI) = 30,00 (raízes) e 10,00 (Folhas)								SATYAKALA & JAMIL, 1992
<i>Ceratophyllum demersum</i>	Cu = 3,80 (toda a planta) e Pb = 22,60 (toda a planta)								CARVALHO, 1992

De uma maneira geral, quando comparada com outras biomassas estudadas nos ensaios de batelada, a biomassa seca de macrófita (*Salvinia herzogii*) ensaiada neste trabalho se destaca entre as melhores capacidades de biosorção entre as biomassas citadas, principalmente em relação ao Ni^{2+} que foi o cátion adsorvido que mais se destacou na biomassa desta macrófita.

7.3. ENSAIO DE COLUNA DE LEITO FIXO

O ensaio de fluxo em coluna ou deslocamento miscível é o segundo protocolo experimental mais utilizado em estudos de adsorção. Esses ensaios podem ser realizados tanto em amostras indeformadas ou em amostras deformadas empacotadas em coluna de fluxo. O ensaio de coluna é muito utilizado em Geotecnia Ambiental para os estudos de transportes de contaminantes em meios porosos.

A tabela 7.14 mostra as sorções dos metais pesados de interesse em soluções mono e multielementares. A partir destes valores apresentados foram confeccionadas as curvas de passagem, representadas pela plotagem do tempo em horas pela concentração relativa dos metais encontrados nos efluentes (Figuras 7.25 até 7.40). Nestas figuras são mostradas as curvas de ruptura para cada íon metálico (tanto em solução monoelementar, como em solução multielementar) em concentração média inicial de 100 mg.L^{-1} e em pH médio inicial de 6,5. Os valores exatos de concentração para cada elemento e em cada sistema encontram-se na referida tabela. A área sob cada curva de passagem representa a capacidade de remoção da coluna. Desta forma, foi calculada a integral de cada curva, visando encontrar o valor de Q (Capacidade de Retenção da Coluna) que é apresentada na tabela 7.17.

As massas utilizadas nas colunas foram 40,99; 47,63; 49,39; 48,31 e 52,19 gramas respectivamente para os íons Ni^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+} e MIX. As vazões médias das saídas dos efluentes nas colunas proporcionadas pela bomba peristáltica utilizada nos ensaios foram de 12 mL.min^{-1} ($\pm 0,2$). As concentrações dos metais nas bobonas utilizadas como reservatórios foram de 106; 103; 98; 107 e 106 mg.L^{-1} , respectivamente para os íons Ni^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+} e MIX.

Inicialmente uma determinação prévia de algumas propriedades físicas do leito do material na coluna foi realizada para posterior tratamento dos resultados experimentais (Tabela 7.13).

Tabela 7.13: Parâmetros físicos do adsorvente e do sistema de coluna de leito fixo:

Propriedade	Massa Adsorvente
Diâmetro da Coluna (d_L) (cm)	4,00
Comprimento do Leito (cm)	27,00
Área Total da Coluna (cm^2)	351,85
Volume da Coluna Vazia (V_L) (cm^3)	339,29
Massa de Adsorvente na Coluna (g)	Variável, dependente de cada ensaio.
Densidade Aparente (g/cm^3)	1,10
Densidade de Empacotamento (Δ_E) (g/cm^3)	Variável, dependente de cada ensaio.
Volume de Partículas (V_{ap}) (cm^3)	Variável, dependente de cada ensaio.
Porosidade do Leito (Δ)	Variável, dependente de cada ensaio.

As figuras 7.25 a 7.40 mostram as curvas de passagem e curvas de ruptura obtidas para a remoção dos íons metálicos tanto nas soluções monoelementares, como nas soluções multielementares com concentrações aproximadas de 100 mg.l^{-1} em pH 6,5. O desempenho da coluna está bastante relacionado com o comprimento e a forma da Zona de Transferência de Massa (ZTM) que se desenvolve na coluna durante a adsorção. A ZTM se move de maneira homogênea e velocidade constante quando a taxa de alimentação da carga do sistema é constante. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próxima da idealidade (função degrau) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção, que se traduz num maior tempo de serviço da coluna durante o estágio de alimentação, e mais completa é a dessorção dos metais durante o estágio de regeneração. Se a ZTM é estreita, a curva será mais inclinada, enquanto que, se a ZTM for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada. Essas características de função degrau (idealidade das curvas nas colunas) foram observadas para os íons Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} nos sistemas monoelementares, enquanto que o Pb monoelementar teve um comportamento de curva de ZTM mais ampla (menos inclinada). Já para os metais pesados nos sistemas multielementar, analisados isoladamente, o Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} tiveram o mesmo comportamento degrau observados quando os mesmos se apresentavam nos sistemas isolados monoelementares. Já para a análise do mix total (todos os elementos analisados conjuntamente em competição iônica pelos sítios de troca do biosorvente), a curva de ruptura apresenta um comportamento de ZTM mais alongada e conseqüentemente menos eficiente do que as curvas monoelementares.

As avaliações das curvas de ruptura mostraram que a coluna satura (quando utilizadas soluções monoelementares), com um volume de aproximadamente 27,36 L de solução para o íon metálico Ni^{2+} , 32,12 L para o íon Cd^{2+} , 48,96 L para o íon Pb^{2+} , 31,68 L para o íon Zn^{2+} , e quando utilizadas soluções multielementares, a mesma satura com: 37,44 L de solução para os íons metálicos Ni^{2+} e Cd^{2+} , e 37,44 L para o íon Zn^{2+} . Quando se consideram todos os íons de interesse desta pesquisa em conjunto, a coluna satura com um volume aproximado de 36 litros (Tabela 7.15).

Os valores obtidos das curvas de ruptura dos íons metálicos de interesse ambiental aqui estudados, foram usados para calcular os parâmetros t_x , t_δ , t_f , f e o percentual de saturação da coluna como mostrado na seção 3.4 do capítulo 3.

Para os íons em soluções monoelementares, os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) foi máximo para o íons Pb^{2+} (68 horas), o mesmo íon encontrado por MOREIRA (2008) trabalhando com bagaço do pedúnculo de caju e SOUSA (2007) trabalhando com pó da casca de coco verde tratado. O tempo t_x mínimo foi encontrado para o íon Ni^{2+} (valores de t_x mínimos para o Ni^{2+} também foram encontrados por MOREIRA (2008) e SOUSA (2007). Os íons Cd^{2+} e Zn^{2+} situam-se entre esses valores. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontrou-se entre 23,76 – 39,57 horas. A capacidade fracional da coluna (f) na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) foi 0,539; 0,562; 0,518 e 0,557 para os íons Ni^{2+} ; Cd^{2+} ; Pb^{2+} ; Zn^{2+} , respectivamente.

Para os íons em soluções multielementares, os resultados obtidos revelaram que o tempo total para o estabelecimento da zona de adsorção primária (t_x) foi de 52 horas. O tempo necessário para movimentar a zona de adsorção ao longo da coluna (t_δ) encontrou-se entre 37,01(mix total) – 39,57 horas. A capacidade fracional da coluna (f) na zona de adsorção no momento do ponto de ruptura (breakpoint) foi 0,509; 0,562; 0,551 e 0,583 respectivamente para os íons Ni^{2+} ; Cd^{2+} ; e Zn^{2+} .

A capacidade de adsorção da coluna foi determinada pela Equação 3.18 da seção 3.4 quando $C/C_0 = 0,5$. Os valores obtidos das capacidades de adsorção (Q) do sistema de batelada e coluna tanto em solução monoelementar, como em solução multielementar, são mostrados na Tabela 7.17.

As capacidades de adsorção dos íons estudados seguiram a seguinte ordem, quando em soluções monoelementares: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, o mesmo observado por MOREIRA (2008) e SOUSA (2007). Quando as soluções utilizadas nos ensaios foram

multielementares, a ordem se inverte: $Zn^{2+} = Ni^{2+} > Cd^{2+}$. SOUSA (2007) encontrou a mesma seqüência tanto para o sistema multielementar, como para o sistema monoelementar: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}$. Já MOREIRA (2008), também encontrou uma inversão iônica do Cadmio em relação aos outros íons, como encontrado também neste trabalho: $Ni^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

KLEINÜBING (2006), estudando a remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo, nas condições de pH 5,0 e vazão da coluna de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, encontrou no estudo dos parâmetros de transferência de massa, bem como nas observações das curvas de ruptura, que a vazão de operação mais adequada, isto é, aquela que minimiza as resistências difusionais no leito (nas condições experimentais estudadas), é de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. As curvas de ruptura comprovaram que com o aumento da vazão, o ponto de ruptura, o ponto de saturação, a capacidade útil e a capacidade estequiométrica total tendem a ser menores. Porém, para o chumbo, verificou-se que nas faixas estudadas, a adsorção depende apenas da concentração inicial do Pb e que a máxima adsorção ocorre em maiores concentrações em qualquer faixa de vazão. Já para o cobre, verificou-se que tanto a vazão como a concentração, são parâmetros significativos, e maiores quantidades de Cu foram removidas em menores vazões e maiores concentrações, nas condições estudadas. Foi observado nos estudos de KLEINÜBING (2006), que a capacidade de adsorção do Cd pela zeólita clinoptilonita em coluna de leito fixo em vazões de 10, 15, 20, 25, 30 e 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentrações (C_0) de 200, 400, 500 e 600 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de zeólita, variou entre 17,55 e 50,13 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de zeólita, e que de acordo com os diagramas de Pareto desenvolvidos na pesquisa para estimar os efeitos, foi observado que tanto a vazão como a concentração, foram parâmetros significativos, e que os maiores valores de remoção foram obtidos em menores vazões (efeito negativo, -3,42705) e maiores concentrações, sendo maior a influência da concentração (efeito positivo, +10,63107). Esses valores encontrados por KLEINÜBING (2006) por se tratar de um material sorvente considerado de alta capacidade de adsorção, estão próximos aos encontrados neste trabalho, o que indica que para o elemento Cd a biomassa de macrofila estudada é também considerada de alta capacidade de adsorção.

SILVA (2008) e CRESCÊNCIO, Jr. (2008), estudaram o uso de diferentes turfas para serem utilizadas em sistemas de barreiras reativas, em ensaio de coluna de leito fixo, visando a remediação de águas subterrâneas contaminadas com Cu e Cd. CRESCÊNCIO, Jr. (2008) achou valores de Capacidade de Adsorção Máxima ($Q \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

de 14,53 e 8,2 mg.g⁻¹ para o Cd e 9,3 e 9,4 mg.g⁻¹ para o Cu, respectivamente para uma turfa oriunda de Mogi Guaçú, SP e outra oriunda de Resende, RJ; enquanto que SILVA (2008), encontrou valores extremamente baixos de CMA para as turfas oriundas de Resende, RJ e outra oriunda do Canadá. Os valores encontrados foram: 0,312 e 0,114 mg.g⁻¹ para o Cd e 0,260 e 0,120 mg.g⁻¹ para o Cu. Ambos os autores trabalharam com uma concentração inicial do efluente da coluna (C₀) de 100 mg.L⁻¹. De um modo geral, as turfas estudadas por ambos os autores, não apresentaram valores tão significantes em relação a outros materiais como a bentonita, que segundo ALAMINO (2004), apresentaram valores de CMA na ordem de 70 mg.g⁻¹ para o Cd, enquanto que a conclusão final de KLEINÜBING (2006), em estudos com zeólitas, encontrou valores de CMA na ordem de 84 mg.g⁻¹ para o Cd e 70,44 mg.g⁻¹ para o Cu.

O Níquel foi o elemento que apresentou o menor índice de remoção. Essa mais baixa remoção pode ser devido ao fato de que este elemento possui um menor coeficiente de seletividade deste em relação a metais alcalinos e alcalinos-terrosos ou também a um menor recobrimento superficial do bioissorvente quando saturados com metais pesados. Na verdade o percentual de recobrimento superficial dos bioissorventes dos macrófitos aquáticos estudados por SCHNEIDER (1995), em todas as espécies (*Potamogeton lucens*, *Salvinia herzogii* e *Eichhornia crasipes*), apresentaram menores teores para o Ni e os maiores para o Pb.

De acordo com a tabela 7.17. verificou-se que a capacidade de adsorção do sistema de coluna de leito fixo, apresentou melhor desempenho que a capacidade de adsorção do sistema de batelada. GUPTA, *et al.*, (2000), relataram que uma maior capacidade de adsorção nas operações de colunas é estabelecida por um aumento contínuo do gradiente de concentração na interface da zona de adsorção que passa através da coluna, enquanto que o gradiente de concentração nos experimentos de batelada diminui com o tempo.

Tabela 7.14: Potencial Hidrogeniônico (pH), Condutividade Elétrica (CE) e Concentração Iônica nos sistemas mono e multielementar do ensaio de Coluna de Leito Fixo para os metais pesados de interesse.

TEMPO	MONOELEMENTAR												MULTIELEMENTAR						
	Ni			Cd			Pb			Zn			Ni	Cd	Pb	Zn	MIX Total		
Co	106,00	pH	CE	103,00	pH	CE	98,00	pH	CE	107,00	pH	CE	26,30	26,10	27,40	26,20	pH	CE	106
1 H2O	<L.D.	6,26	592,00	<L.D.	6,53	573,80	<L.D.	6,47	605,90	0,09	6,50	583,60	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,10	6,40	581,20	0,1
2 H2O	<L.D.	6,29	175,50	<L.D.	6,23	182,50	<L.D.	6,80	224,90	0,10	6,60	195,30	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,44	168,70	0,02
3 H2O	<L.D.	6,80	72,40	<L.D.	6,42	62,30	<L.D.	6,63	65,00	0,08	6,40	69,20	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,46	71,60	0,02
0,5 h	<L.D.	6,50	237,90	<L.D.	6,67	186,90	<L.D.	6,70	160,50	0,04	6,70	0,84	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,03	6,45	340,30	0,03
1,0 h	<L.D.	6,78	372,50	<L.D.	6,64	229,30	<L.D.	6,57	175,50	0,01	6,50	0,34	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,07	6,46	352,00	0,07
1,5 h	<L.D.	6,74	380,80	<L.D.	6,83	230,30	<L.D.	6,59	171,20	0,02	6,30	0,35	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,04	6,55	356,70	0,04
2,0 h	<L.D.	6,88	381,50	<L.D.	6,58	224,00	<L.D.	6,49	174,50	0,01	6,40	0,34	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,49	340,40	0,02
2,5 h	<L.D.	6,60	392,50	<L.D.	6,56	224,50	<L.D.	6,62	171,60	0,01	6,40	0,36	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,24	340,50	0,02
3,0 h	<L.D.	6,57	399,10	<L.D.	6,86	224,60	<L.D.	6,75	170,30	0,01	6,30	0,36	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,01	6,21	340,80	0,01
4,0 h	<L.D.	6,30	315,10	<L.D.	6,69	228,90	<L.D.	6,90	170,20	0,01	6,40	0,31	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,01	6,41	338,80	0,01
5,0 h	<L.D.	6,04	303,50	<L.D.	6,51	228,90	<L.D.	6,39	171,20	0,02	5,90	0,29	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,22	330,60	0,02
6,0 h	<L.D.	6,36	301,40	<L.D.	6,32	231,20	<L.D.	6,53	169,50	0,02	5,70	0,29	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,19	326,20	0,02
7,0 h	<L.D.	6,17	308,40	<L.D.	5,83	213,80	<L.D.	6,60	166,50	0,02	5,60	0,28	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,11	309,40	0,02
8,0 h	0,24	6,12	312,20	<L.D.	5,67	203,40	<L.D.	6,49	170,00	0,03	5,70	0,28	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,16	297,50	0,02
9,0 h	3,32	5,89	313,70	<L.D.	5,55	202,20	<L.D.	6,11	172,40	0,04	5,40	0,28	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,32	280,30	0,02
10 h	13,90	5,54	322,40	<L.D.	5,74	204,20	<L.D.	6,13	167,60	0,24	5,60	0,29	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,12	282,00	0,02
11 h	31,40	5,43	328,40	<L.D.	5,43	203,70	<L.D.	6,07	161,50	2,35	5,50	0,30	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0,02	6,28	274,70	0,02
12 h	48,90	5,24	313,70	<L.D.	5,95	207,50	<L.D.	5,85	155,30	8,50	5,50	0,29	0,20	<L.D.	<L.D.	0,02	6,20	279,70	0,22
14 h	70,70	5,19	306,70	<L.D.	5,76	206,20	<L.D.	5,46	141,40	23,10	5,40	0,28	5,38	0,53	<L.D.	4,58	6,18	273,30	10,49
16 h	79,10	5,22	309,70	<L.D.	5,82	206,80	<L.D.	5,30	142,60	35,00	5,30	0,28	11,50	2,87	<L.D.	10,90	5,78	270,30	25,27
18 h	83,70	5,25	305,30	<L.D.	5,51	209,60	<L.D.	5,35	142,80	47,40	5,00	0,28	15,10	6,12	<L.D.	15,10	5,40	274,90	36,32
20 h	86,00	5,30	306,60	0,17	5,58	215,50	<L.D.	5,33	141,40	64,90	5,00	0,28	17,80	9,23	<L.D.	18,10	5,33	275,90	45,13
22 h	86,90	5,04	315,10	3,06	5,73	213,10	<L.D.	5,38	140,50	79,30	4,80	0,28	19,90	11,70	<L.D.	20,40	5,31	275,50	52
24 h	86,70	5,04	323,00	12,10	5,49	214,00	<L.D.	5,32	141,90	84,60	4,80	0,29	21,30	14,20	<L.D.	22,50	5,25	270,60	58
26 h	87,00	5,08	324,90	25,70	5,23	212,90	<L.D.	5,30	148,60	87,20	4,80	0,30	22,30	16,10	<L.D.	23,50	5,08	275,50	61,9
28 h	87,20	5,02	320,10	45,10	4,96	215,00	<L.D.	5,32	144,00	88,50	5,00	0,29	23,20	17,70	<L.D.	24,60	5,05	275,00	65,5
30 h	87,50	5,01	309,60	63,30	5,04	216,60	<L.D.	5,28	146,70	89,20	5,00	0,29	25,20	19,50	<L.D.	26,30	4,96	275,10	71
32 h	87,70	5,11	315,30	77,40	5,04	216,30	1,12	5,27	144,00	89,60	4,70	0,29	27,70	21,10	<L.D.	28,70	4,87	278,00	77,5
34 h	87,50	5,07	311,50	85,10	5,05	211,30	7,69	4,82	152,00	90,20	4,70	0,29	29,00	23,00	<L.D.	30,70	4,84	273,30	82,7
36 h	87,60	5,09	316,30	89,70	4,85	211,60	20,20	4,51	156,80	90,40	4,80	0,29	29,40	24,80	<L.D.	31,60	4,79	267,80	85,8
38 h	87,90	5,10	318,40	93,20	4,83	213,30	31,00	4,30	163,00	90,10	4,80	0,29	29,70	26,80	<L.D.	32,00	4,76	271,80	88,5
40 h	87,90	4,99	323,20	92,70	4,82	210,60	39,70	4,29	167,60	90,70	4,90	0,30	30,20	28,70	<L.D.	32,40	4,61	273,40	91,3
42 h	87,91	5,01	328,50	93,00	4,88	210,20	47,20	4,18	170,40	90,50	4,80	0,31	30,30	30,10	<L.D.	32,40	4,62	270,50	92,8
44 h	87,90	5,03	321,60	92,80	4,86	188,40	53,80	4,09	173,70	90,70	4,80	0,30	30,50	31,10	<L.D.	32,40	4,62	274,20	94
46 h	-	-	-	92,30	4,91	186,00	59,70	4,05	173,00	90,70	4,80	0,30	30,40	31,70	<L.D.	32,30	4,75	270,40	94,4
48 h	-	-	-	92,30	4,87	189,60	65,10	4,03	174,90	90,70	4,70	0,30	30,50	32,60	<L.D.	32,40	4,67	265,30	95,5
50 h	-	-	-	92,30	4,86	187,20	71,60	4,04	173,70	-	-	-	30,30	32,70	<L.D.	32,20	4,57	266,90	95,2
52 h	-	-	-	-	-	-	71,80	4,01	174,90	-	-	-	29,70	31,70	<L.D.	30,30	4,64	265,90	91,7
54 h	-	-	-	-	-	-	79,40	4,02	182,70	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
56 h	-	-	-	-	-	-	87,30	4,01	191,40	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
58 h	-	-	-	-	-	-	97,80	3,98	193,20	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
60 h	-	-	-	-	-	-	105,00	3,88	195,10	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
62 h	-	-	-	-	-	-	108,00	3,98	194,80	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
64 h	-	-	-	-	-	-	109,00	3,95	195,30	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
66 h	-	-	-	-	-	-	109,00	3,98	193,70	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
68 h	-	-	-	-	-	-	110,00	3,92	194,80	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
70 h	-	-	-	-	-	-	110,00	3,87	195,40	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-
72 h	-	-	-	-	-	-	110,00	3,96	195,80	-	-	-	-	-	<L.D.	-	-	-	-

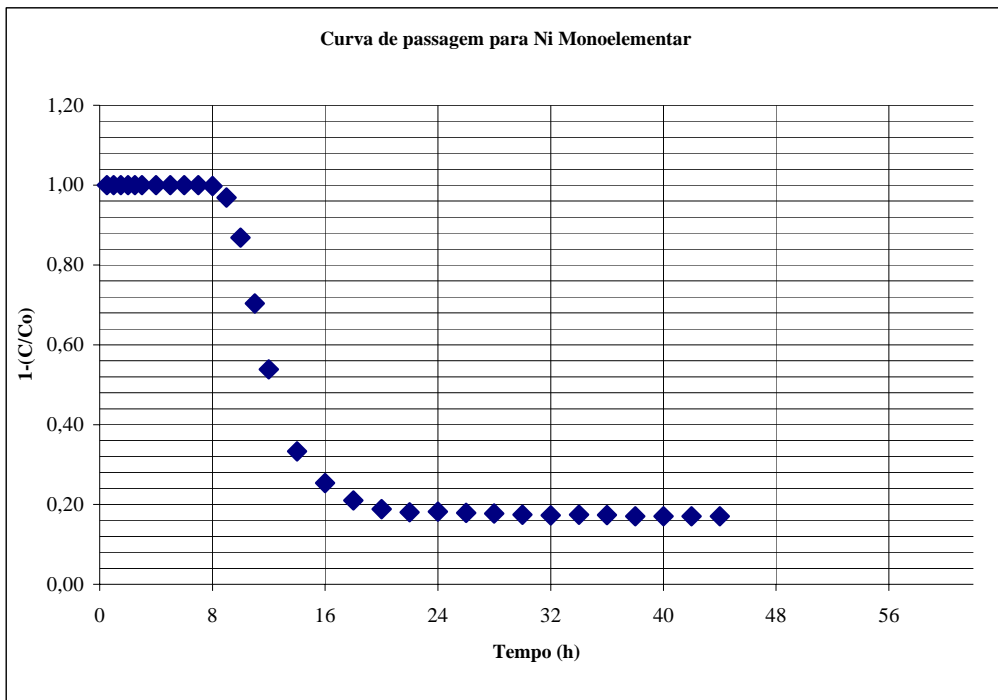


Figura 7.25: Curva de passagem resultante da percolação de Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

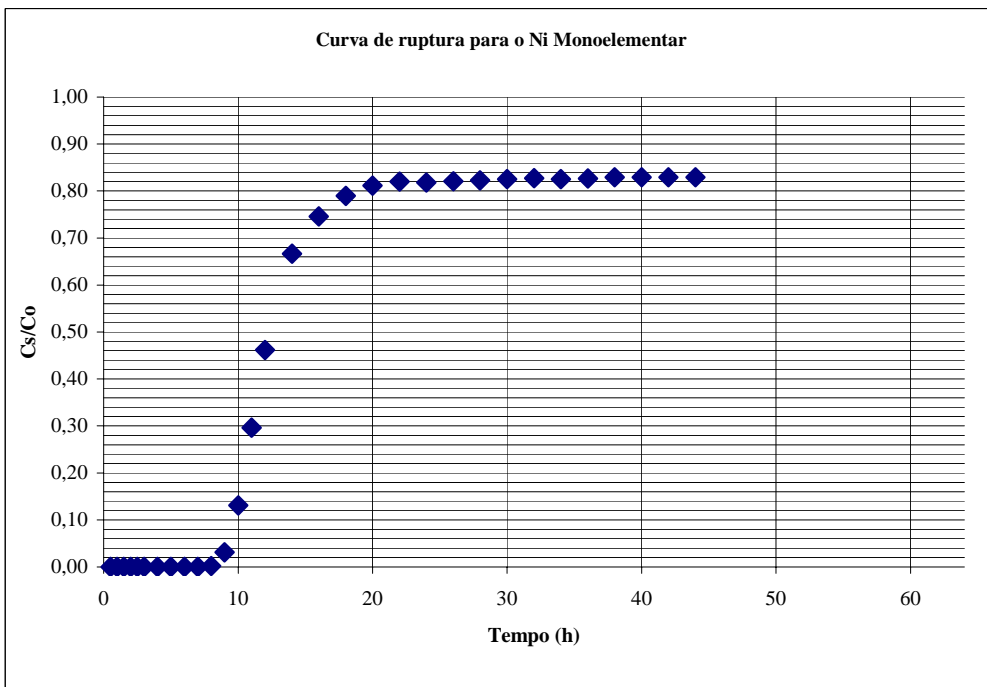


Figura 7.26: Curva de ruptura para o Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

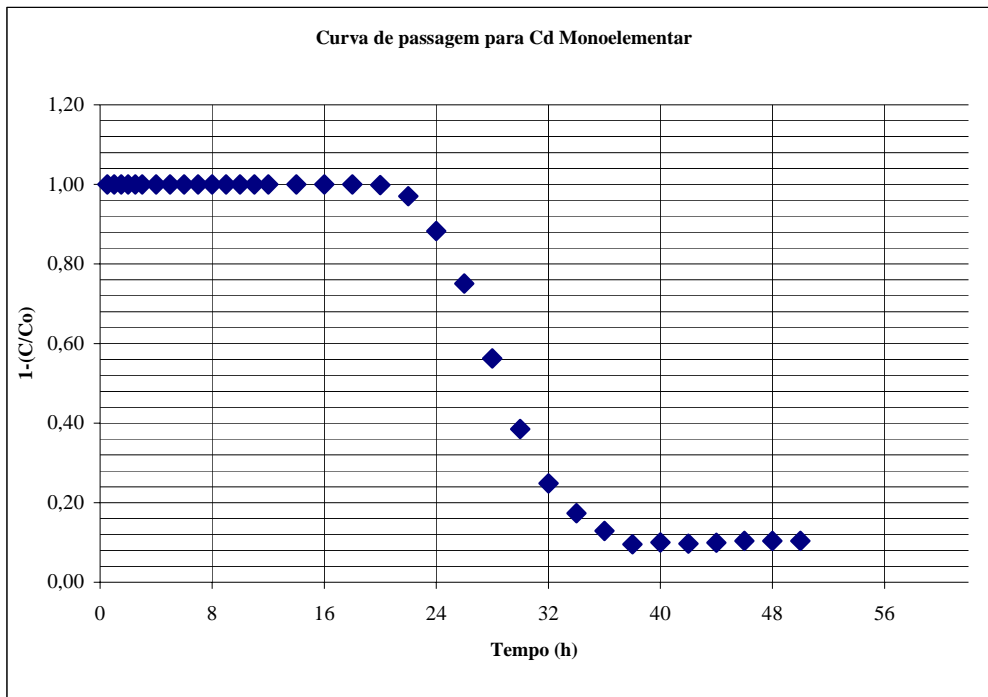


Figura 7.27: Curva de passagem resultante da percolação de Cd monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

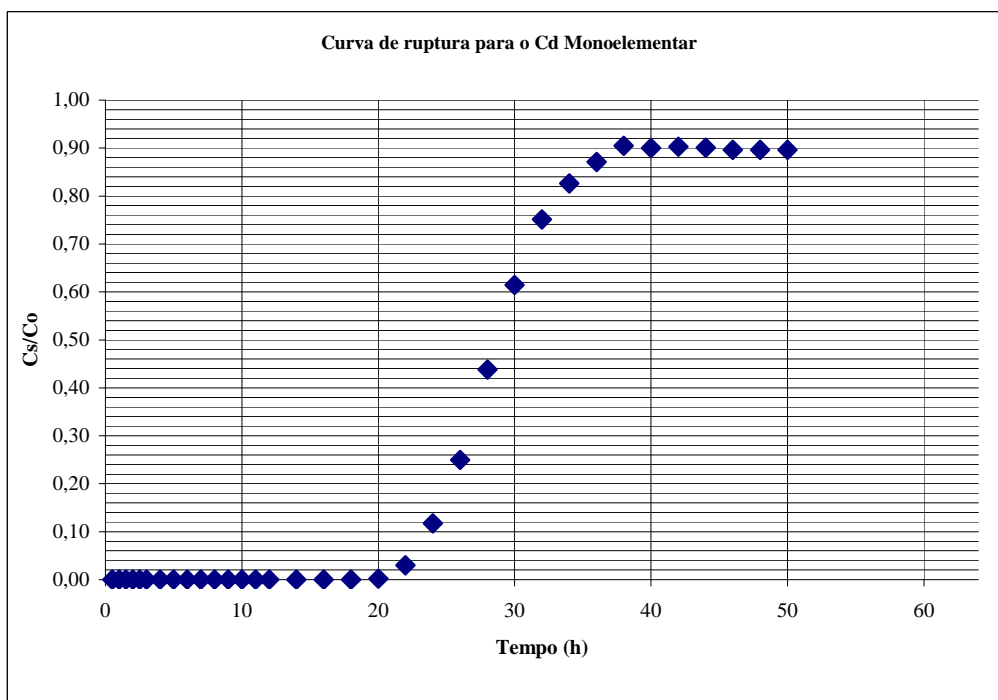


Figura 7.28: Curva de ruptura para o Ni monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

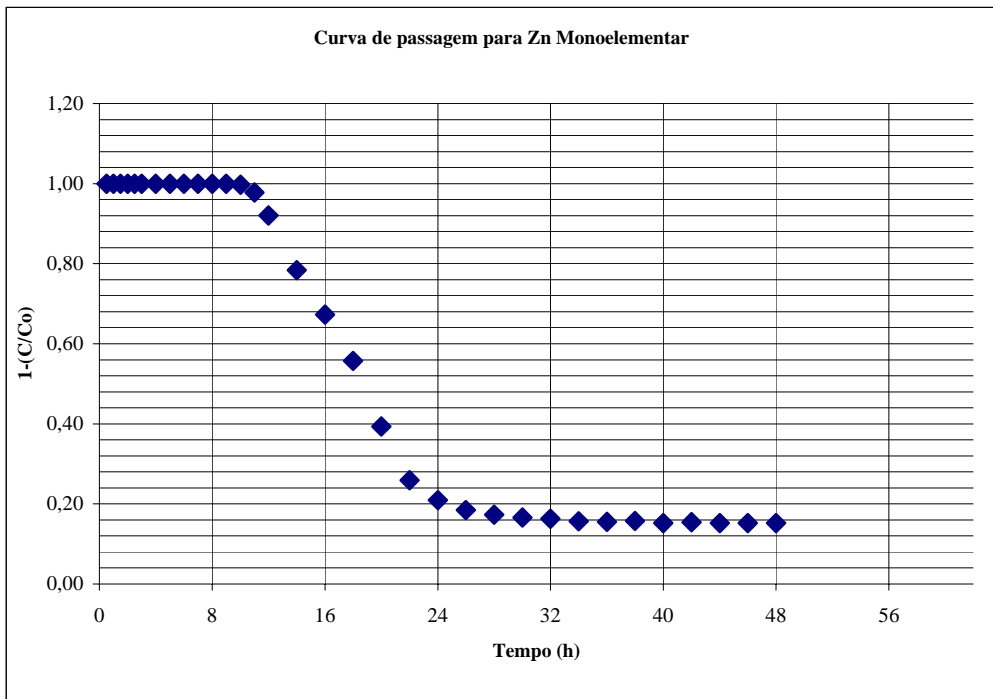


Figura 7.29: Curva de passagem resultante da percolação de Zn monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

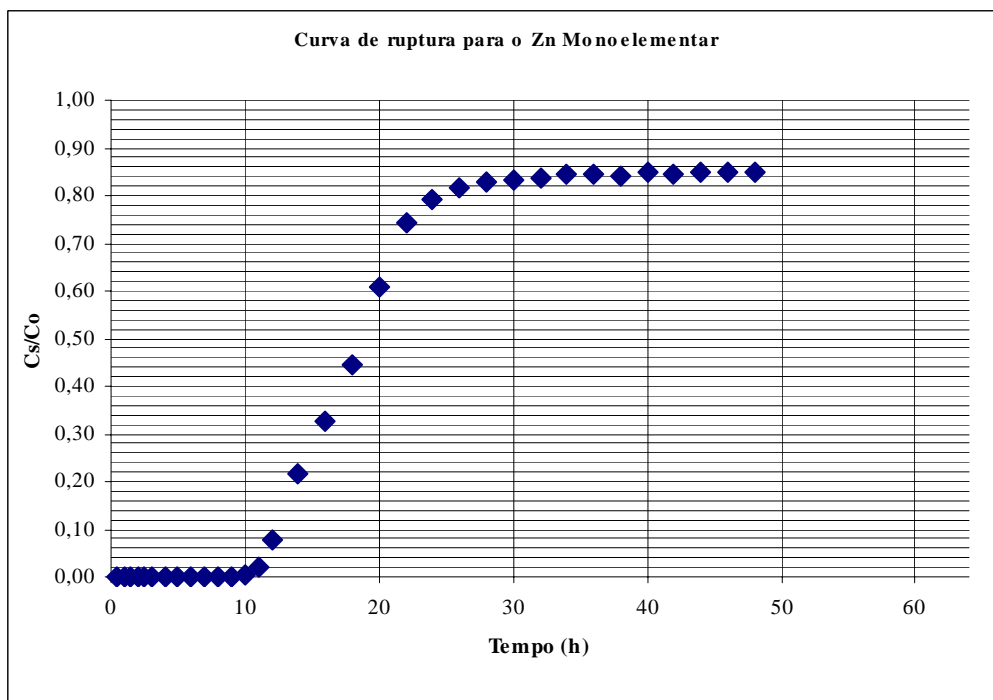


Figura 7.30: Curva de ruptura para o Zn monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

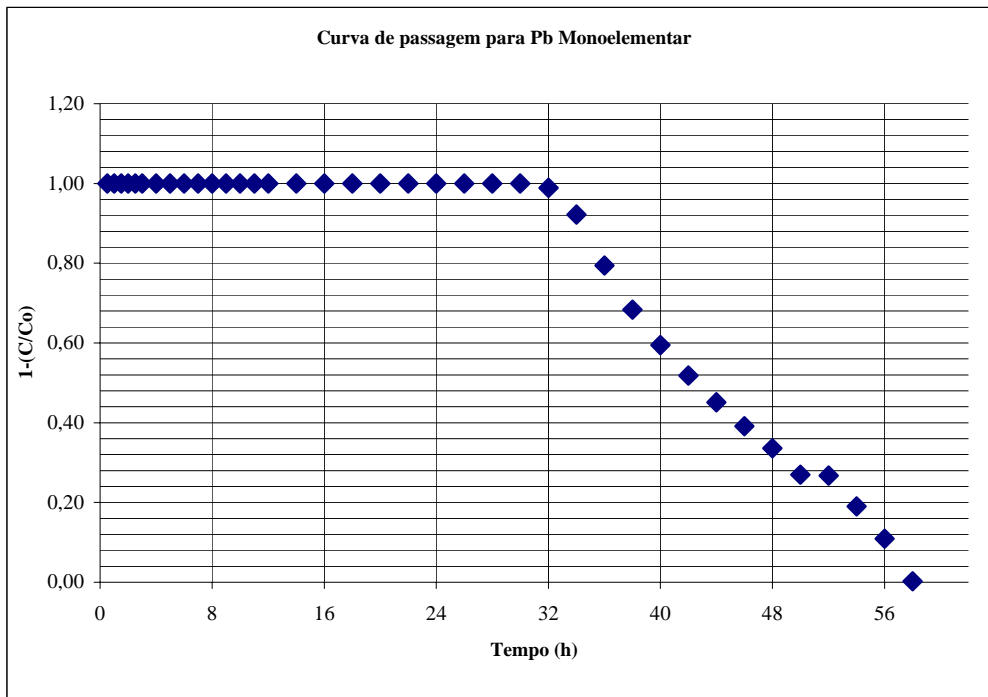


Figura 7.31: Curva de passagem resultante da percolação de Pb monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

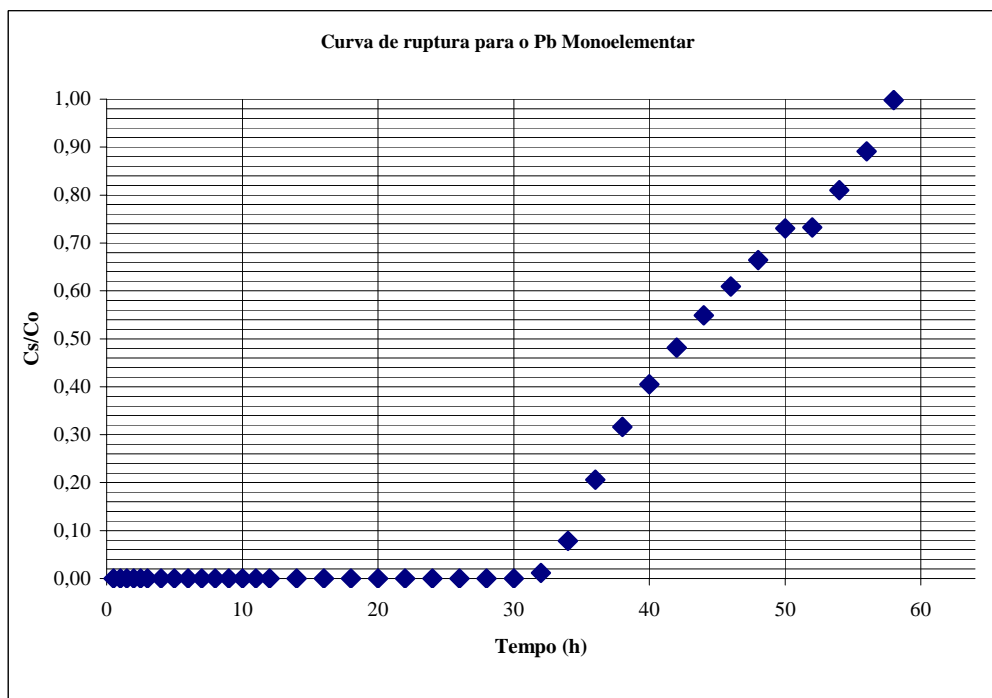


Figura 7.32: Curva de ruptura para o Pb monoelementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

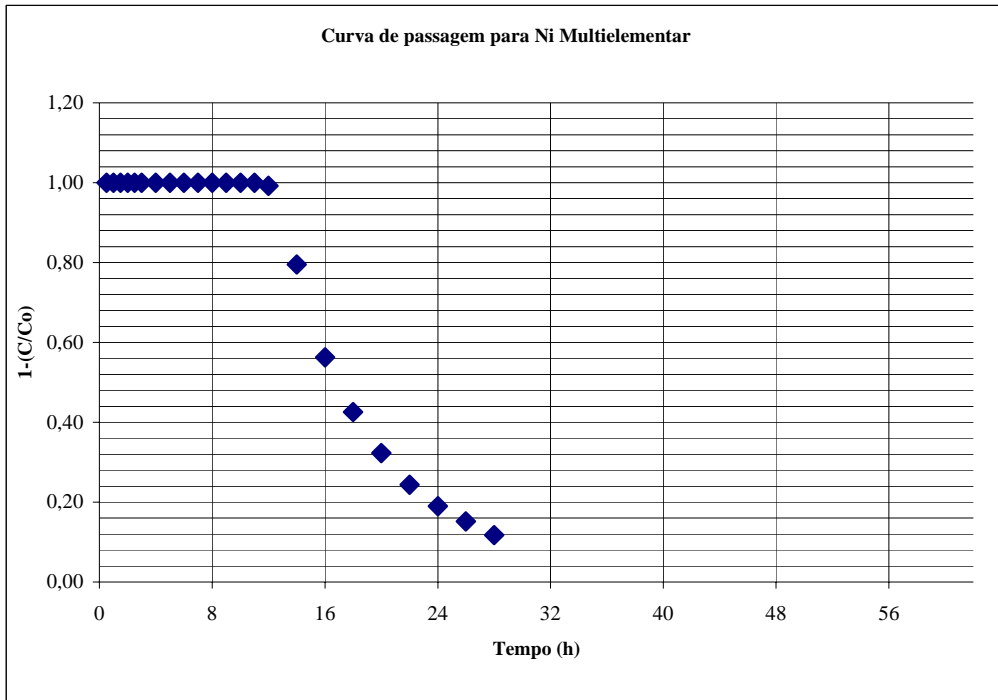


Figura 7.33: Curva de passagem resultante da percolação de Ni multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

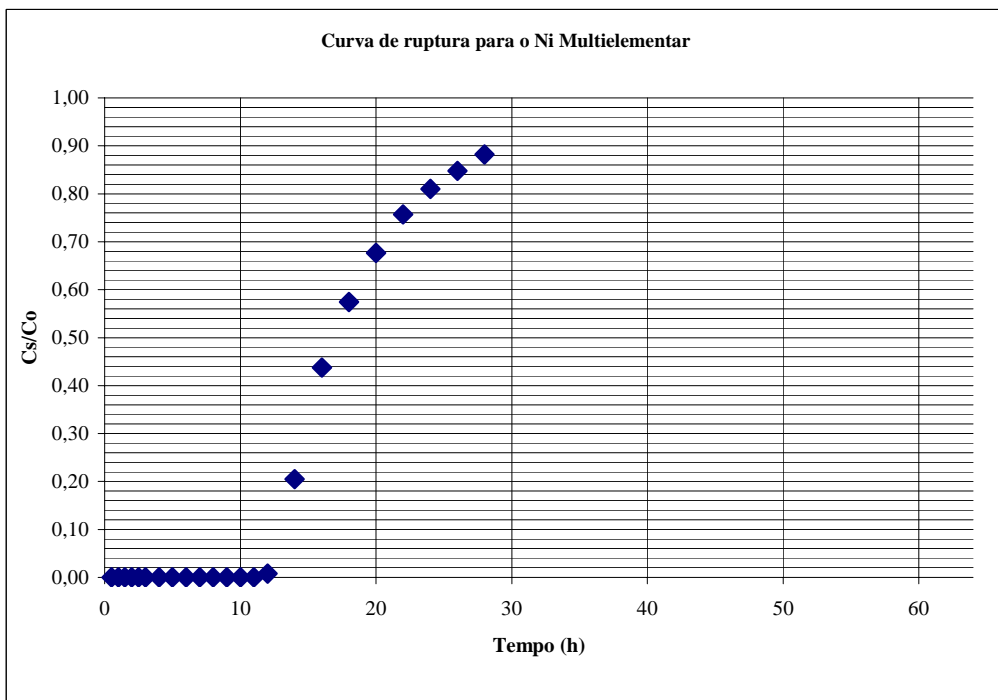


Figura 7.34: Curva de ruptura para o Ni multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

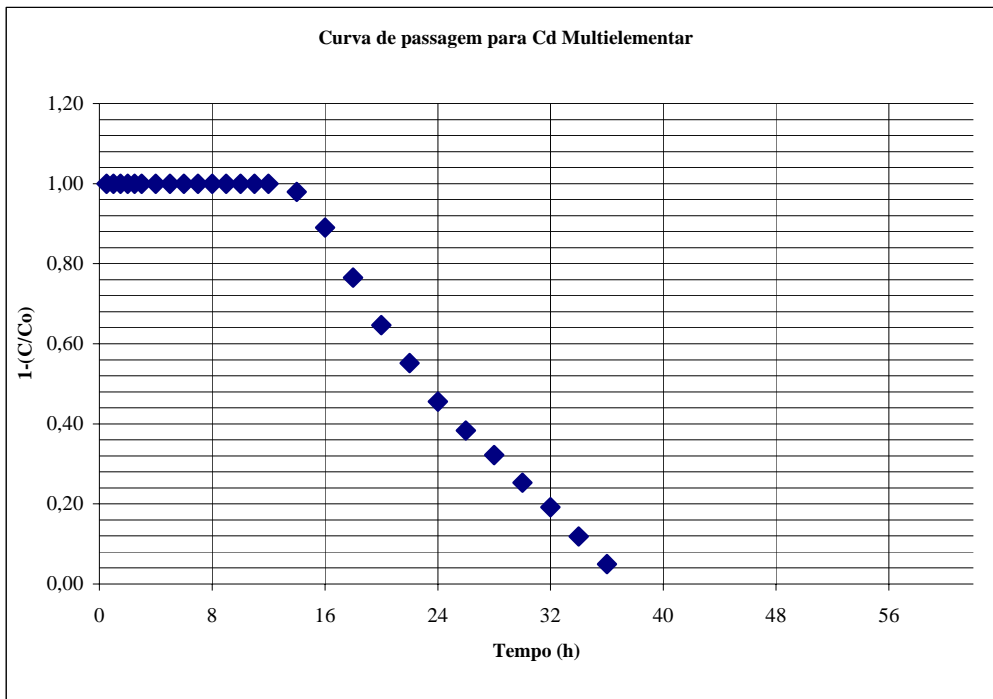


Figura 7.35: Curva de passagem resultante da percolação de Cd multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

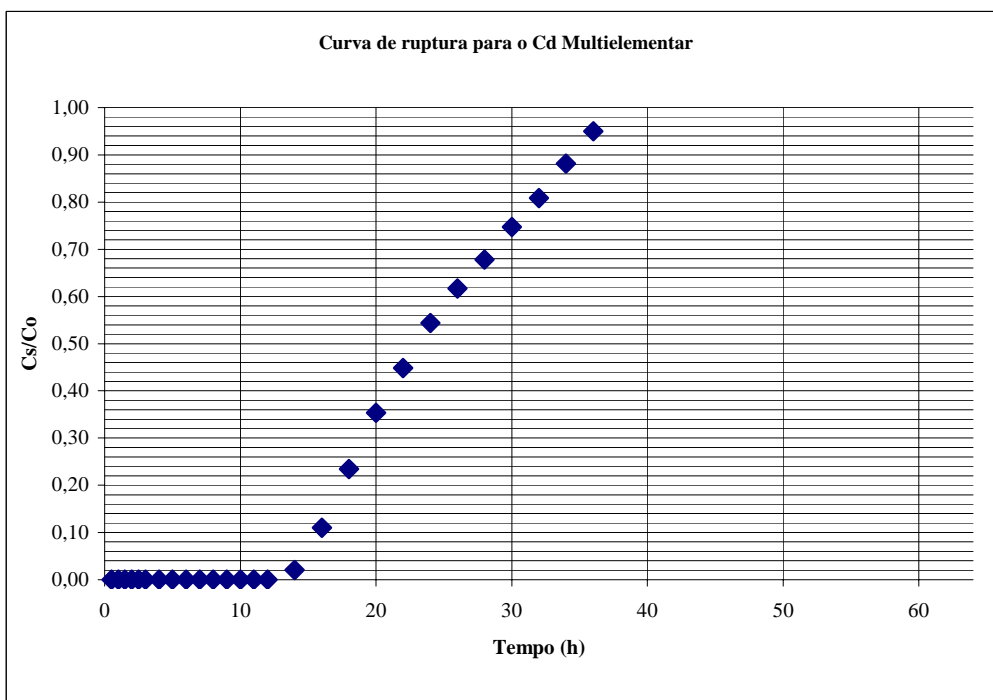


Figura 7.36: Curva de ruptura para o Cd multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

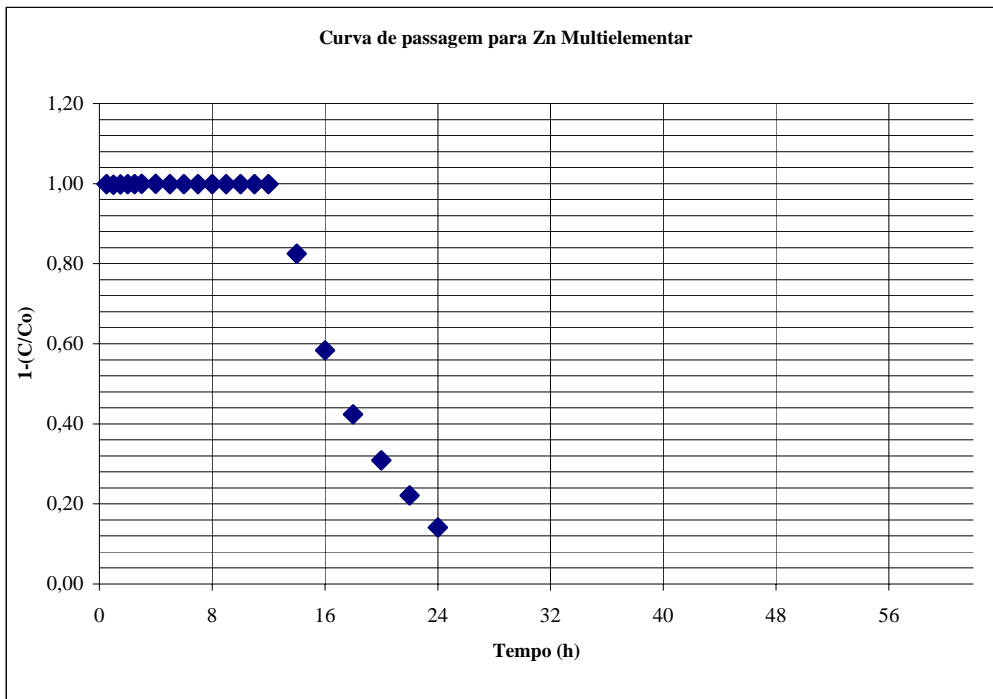
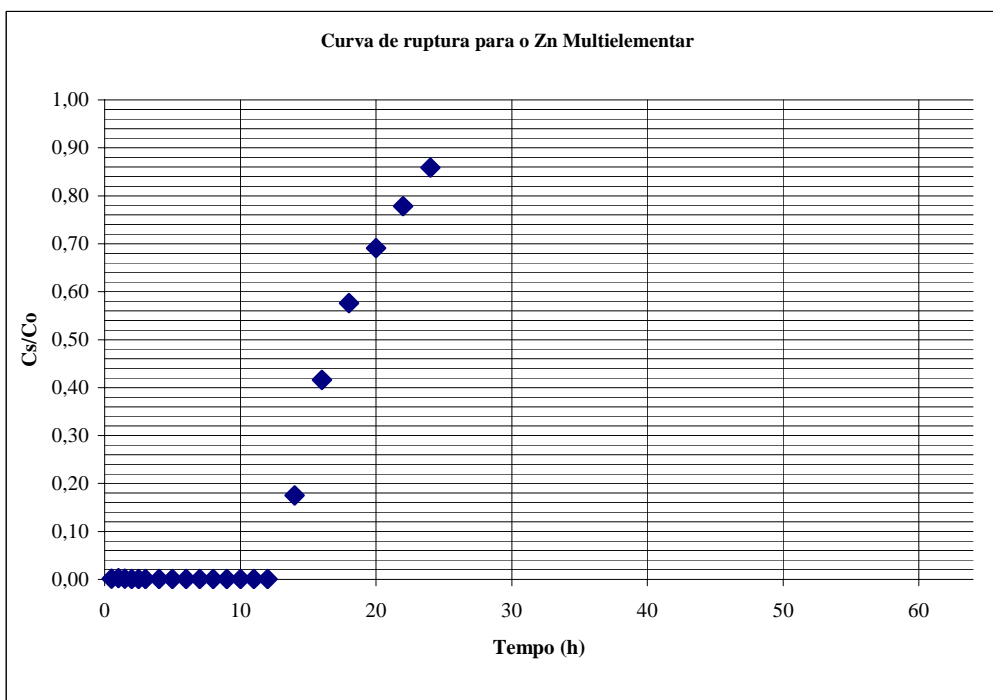


Figura 7.37: Curva de passagem resultante da percolação de Zn multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.



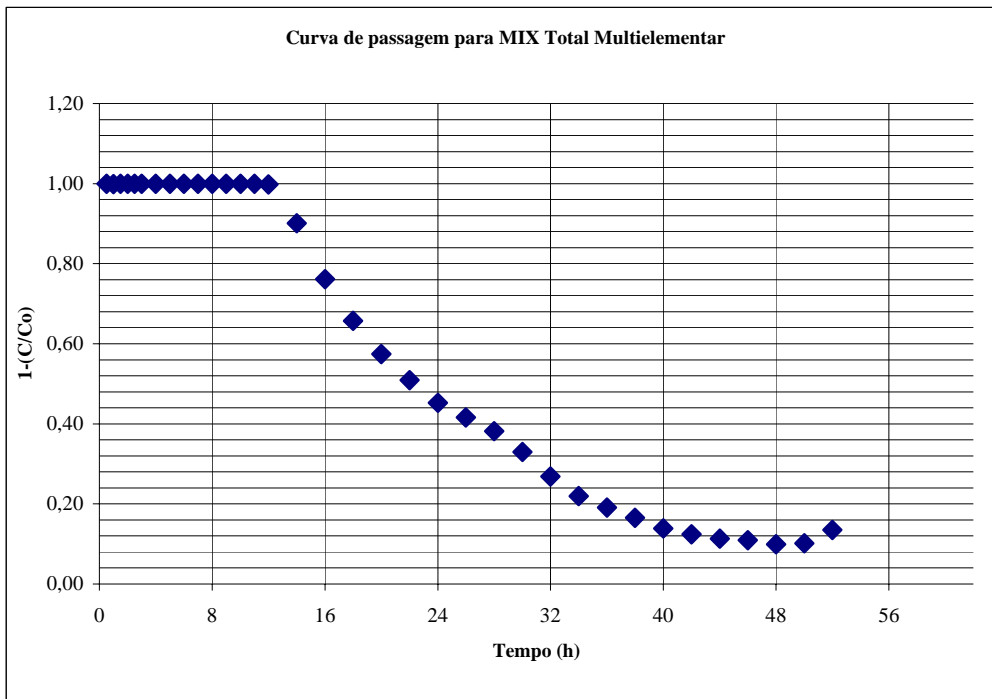


Figura 7.39: Curva de passagem resultante da percolação de Ni, Cd, Pb e Zn (em conjunto) multielementar na coluna composta de biomassa de macrofila seca.

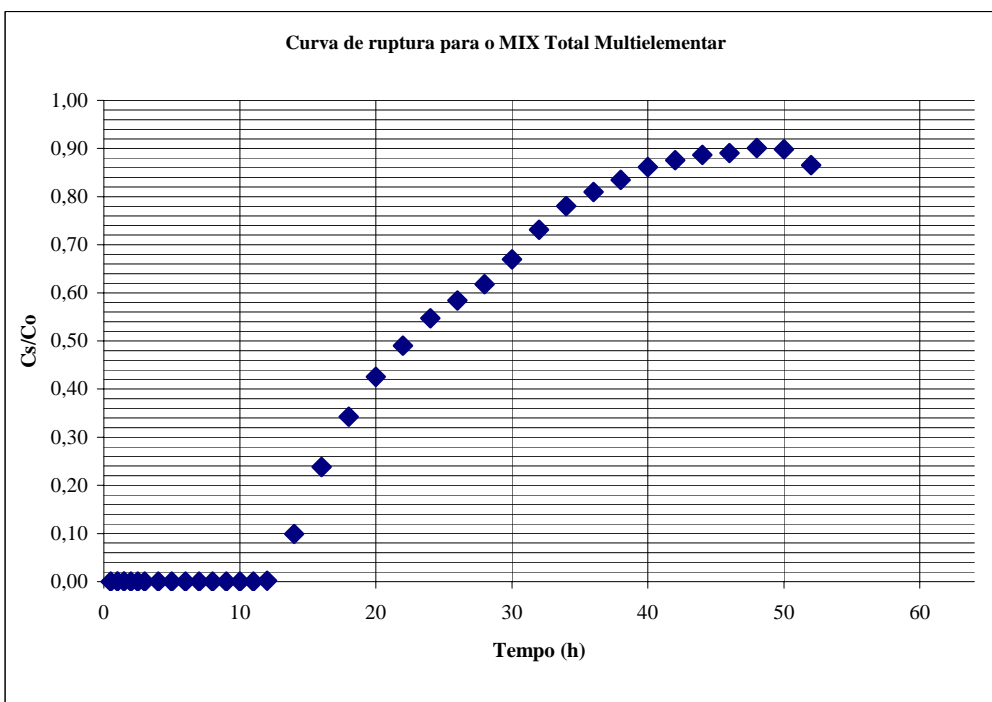


Tabela 7.15: Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: Soluções monoelementares e multielementares de Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ em concentrações médias de 100 mg.L⁻¹ e pH inicial médio de 6,5, altura do leito de 27 cm e temperatura ambiente de 25° (± 2°C):

	Íon metálico	Co (mg.L ⁻¹)	Cb (mg.L ⁻¹)	Cx (mg.L ⁻¹)	Vb (L)	Vx (L)	Vx - Vb (L)	Fm (mL.min ⁻¹)
Monoelementar	Ni ²⁺	106,00	5,30	87,90	6,61	27,36	20,75	12,00
	Cd ²⁺	103,00	5,15	92,30	16,01	33,12	17,11	12,00
	Pb ²⁺	98,00	4,90	110,00	23,87	48,96	25,09	12,00
	Zn ²⁺	107,00	5,35	90,70	8,27	31,68	23,41	12,00
	MIX	106,00	5,30	95,20	9,35	36,00	26,65	12,00
Multielementar	Ni ²⁺	26,30	1,32	31,10	8,95	37,44	28,49	12,00
	Cd ²⁺	26,10	1,31	31,7	10,56	37,44	26,89	12,00
	Pb ²⁺	27,40	1,37	< L. D.	< L. D.	< L. D.	< L. D.	12,00
	Zn ²⁺	26,20	1,31	32,40	9,05	37,44	28,39	12,00

Tabela 7.16: Parâmetros obtidos a partir das curvas de ruptura. Condições: Soluções monoelementares e multielementares de Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ em concentrações médias de 100 mg.L⁻¹ e pH inicial médio de 6,5, altura do leito de 27 cm e temperatura ambiente de 25° (± 2°C):

	Íon metálico	t _x (hs)	t ₅ (hs)	t _f (hs)	f	δ(cm)	% Saturação	Q (mg.g ⁻¹)
Monoelementar	Ni ²⁺	38,00	28,82	13,28	0,539	31,48	57,40	36,48
	Cd ²⁺	46,00	23,76	10,41	0,562	18,03	74,10	38,64
	Pb ²⁺	68,00	34,85	16,80	0,518	18,38	82,10	44,88
	Zn ²⁺	44,00	32,51	14,40	0,557	29,66	117,80	36,96
	MIX	50,00	37,01	18,17	0,509	31,40	136,80	36,00
Multielementar	Ni ²⁺	52,00	39,57	17,33	0,562	30,82	120,80	9,36
	Cd ²⁺	52,00	37,35	16,77	0,551	28,62	115,40	6,24
	Pb ²⁺	-	-	-	-	-	-	-
	Zn ²⁺	52,00	39,43	16,44	0,583	29,94	112,30	9,36

Os resultados da capacidade de adsorção obtidos com a biomassa de macrófilas mortas na adsorção dos metais pesados de interesse ambiental desta pesquisa (com fins para utilização nas células dos sistemas de barreiras reativas para tratamento de água subterrânea contaminadas), tanto para os sistemas de leito fixo monoelementar, como multielementar, foram comparados com diferentes biomassas utilizadas para tratamento de soluções aquosas contendo metais pesados (Tabela 7.18). De acordo com essa tabela, verifica-se que a biomassa de macrófilas mortas e secas de *Salvinia herzogii* apresenta uma capacidade muito maior de adsorção para os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} (tanto em soluções monoelementares, como em soluções multielementares) de que todos os biosorventes apresentados na referida tabela e uma capacidade bem próxima dos maiores valores encontrados para biosorção mostrados na mesma tabela para os íons Pb^{2+} e Cd^{2+} (principalmente nos sistemas monoelementares). Logicamente, é importante ressaltar que uma comparação direta entre os adsorventes é difícil, devido às diferentes condições experimentais utilizadas.

Desta forma, verificou-se a viabilidade e o potencial de uso da biomassa de macrófilas mortas e secas (cujo desenvolvimento dos processos de produção já estão estabelecidos e comprovados no Brasil), como um material de fonte renovável e de baixo custo para uso, tanto em sistemas de barreiras reativas para tratamento águas contaminados com metais pesados de sites a serem remediados, como em sistemas de colunas para o tratamento de efluentes industriais.

Tabela 7.17: Comparação entre as capacidades de adsorção dos sistemas monoelementares e multielementares nos ensaios de batelada e coluna de leito fixo:

Íon metálico	Q (mg.g^{-1})	
	Batelada	Coluna
	Monoelementar	
Ni^{2+}	23,00	36,48
Cd^{2+}	47,86	38,64
Pb^{2+}	-	44,88
Zn^{2+}	26,78	36,96
	Multielementar	
mix	33,99	36,00
Ni^{2+}	-	9,36
Cd^{2+}	-	6,24
Pb^{2+}	-	-
Zn^{2+}	-	9,36

Tabela 7.18: Comparação da capacidade de adsorção dos íons Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com alguns resíduos agrícolas, carvão ativado e biomassa de macrófitas secas em sistema de Coluna de Leito Fixo. FONTE: MOREIRA (2008), SOUSA (2007) e SCHNEIDER (1995).

Adsorvente	Q_{max} (mg.g ⁻¹)					pH	Vazão (mL. min ⁻¹)	H leito (cm)	Referência
	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}				
Bagaço do Pendúculo de Caju (monoelementar)	49,71	25,83	16,86	28,58	19,43	5,0	3	12	MOREIRA, 2008
Bagaço do Pendúculo de Caju (multielementar)	29,83	10,63	4,74	3,59	4,10	5,0	3	12	MOREIRA, 2008
Casca de Coco Verde Tratada (monoelementar)	54,62	41,36	16,34	37,78	17,08	5,0	2	10	SOUZA, 2007
Casca de Coco Verde Tratada (multielementar)	17,90	20,26	3,12	11,96	7,32	6,0	2	10	SOUZA, 2007
Resíduo de Chá	65,00	48,00	-	-	-	5,0-6,0	20	10	AMARASINGHE & WILLIAMS, 2007
<i>Sargassum muticum</i>	-	-	-	88,00	-	3,5-4,5	5	13	LODEIRO, <i>et al.</i> , 2006
Carvão Ativo de Resíduo de Fertilizante	1110,6	-	-	-	-	4,0	-	7	GUPTA, <i>et al.</i> , 1997
Biomassa de fungo	10,05	2,89	1,08	3,60	-	5,0-7,0	3	24,5	VIRARAGHAVAN, 1998
Biomassa de macrófita (<i>Potamogeton lucens</i>)	-	40	-	-	-	5,5	-	-	SCHNEIDER, 1995
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>)	-	23	-	-	-	5,5	-	-	SCHNEIDER, 1995
Biomassa de macrófita (<i>Eichhornia crassipes</i>)	-	17	-	-	-	5,5	-	-	SCHNEIDER, 1995
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>) (monoelementar)	44,88	-	36,48	36,64	36,96	6,5	12	27	PRESENTE TRABALHO
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>) (multielementar)	-	-	9,36	6,24	9,36	6,5	12	27	PRESENTE TRABALHO
Biomassa de macrófita (<i>Salvinia herzogii</i>) (multielementar total)	36,00					6,5	12	27	PRESENTE TRABALHO

CAPÍTULO 8

RESULTADOS E DISCUSSÃO

POTENCIAL DE FITOEXTRAÇÃO DE PLANTAS AQUÁTICAS EM SISTEMA DE WETLAND UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA

8.1 DESCRIÇÃO E OBJETIVOS

O presente capítulo tem por finalidade apresentar os resultados referentes aos ensaios de baldes realizados na casa-de-vegetação da Embrapa Solos onde foram testados quatro níveis de contaminação da água (0, 10, 20 e 40 vezes dos valores dos níveis permitidos de concentração dos referidos metais pesados de interesse nesta pesquisa em água subterrânea segundo a tabela da CETESB (2001). Estes ensaios foram realizados com o propósito de avaliar o potencial de desempenho da macrófita aquática aguapé (*Eichhornia crassipes*) e do capim vetiver (*Vetiveria zizanioides* L.) na remoção de metais pesados na água, simulando uma zona de lâmina de água superficial contaminada com metais pesados (Pb, Cd, Ni e Zn) existente em um projeto de sistema de wetland construída.

A primeira parte das discussões se refere aos resultados das concentrações residuais nas parcelas experimentais ao longo dos 8 dias de experimentação. Como se trata de uma análise estatística nas mesmas unidades experimentais ao longo do tempo, os dados foram tratados como parcelas subdivididas. Logo, os tratamentos foram agrupados em Espécie X Contaminante X Níveis, totalizando 16 tratamentos a serem analisados em contraste. A segunda parte das discussões analisa os resultados das concentrações metálicas nos tecidos vegetais das duas espécies e as contrasta entre si.

8.2. CONCENTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS NA ÁGUA

A tabela 8.1 mostra a análise de variância dos tratamentos propostos para esta experimentação dos metais pesados presentes na água dos baldes ao longo dos 8 dias. Como se trata de parcelas subdivididas foi analisado como tratamento uma espécie vegetal, com um contaminante no sistema monoelementar ou multielementar, em um determinado nível de contaminação, perfazendo um total de 16 tratamentos. Observa-se nesta tabela que os tratamentos, bem como os dias e suas interações (tratamento X dias) apresentaram efeitos altamente significativos em todos os metais estudados.

Tabela 8.1: Análise de variância dos metais pesados de interesse remanescentes na água após decorridos 8 dias de experimentação:

Análise de Variância					
FV	GL	Cd	Ni	Pb	Zn
Tratamento	15	**	**	**	**
Erro 1	32				
C.V%		23,49	40,31	67,14	6,96
Dias	7	**	**	**	**
Tratamento*Dias	105	**	**	**	**
Erro 2	224				
C.V%		13,28	23,08	35,76	6,37

Nas figuras 8.1 a 8.11 mostram as concentrações remanescentes dos metais pesados estudados ao longo dos 8 dias de experimentação. De maneira geral, só o elemento Zn é quem aparece no nível zero de contaminação devido ao uso da solução de Hoagland (visando propiciar à nutrição mineral as plantas experimentadas) que contém o elemento em sua composição. No restante dos metais os níveis de contaminação dos mesmos no nível zero, ficaram abaixo do limite de detecção do ICP-OAS da Embrapa Solos.

Observando as curvas das concentrações residuais do Cd nos três níveis de contaminação provocados nesta experimentação, observa-se uma tendência muito parecida do comportamento das curvas nos três níveis (10X; 20X e 40X) ao longo do tempo de detenção hidráulica estabelecida. O aguapé em sistema monoelementar foi sempre o mais efetivo na remoção deste íon em solução, e aproximadamente entre o 6º e o 7º dia em todos os níveis ele removeu 100% do Cd da solução. Em seguida, a mesma macrófita em sistema multielementar apresentou o segundo melhor decaimento. Em

média esse decaimento foi de 32,14%; 20,65% e 12,64% para os níveis 10X; 20X e 40X respectivamente. Nota-se quanto maior o nível de contaminação, menor foi a remoção percentual do Cd em solução. Isto se deve ao efeito competitivo dos outros íons pelos sítios de adsorção das raízes do aguapé. O vetiver em sistema monoelementar teve um decaimento na concentração final em relação à concentração inicial de 12,01%; 14,32% e 18,33% respectivamente para os níveis de contaminação 10X; 20X e 40X. Nota-se que o aumento das concentrações do íon em solução aumentou a eficiência das raízes do capim na descontaminação da solução. Já para o sistema MIX, o vetiver mostra igualmente a macrófita uma diminuição de sua eficiência com o aumento das concentrações iniciais do cádmio em solução: 5,76%; 1,06% e 0,00% para os níveis 10X; 20X e 40X, respectivamente. A competição iônica dos outros íons em solução também se expressa nas raízes da capim vetiver. Na maioria das curvas nos três níveis de contaminação, tanto no sistema monoelementar, como no sistema multielementar, os modelos de melhores ajustes das curvas de regressão é o quadrático inverso, o que mostra que possivelmente esteja ocorrendo um mecanismo de sorção do Cd nas raízes do vetiver e não de absorção, pois nota-se claramente um decaimento inicial ao longo dos dias, até atingir o ponto de mínima concentração e em seguida (lá pelo 4-5º dia) um aumento das concentrações na água. Outra hipótese é que as plantas de vetiver que estavam super estressadas (já que foram transplantadas para os vasos ainda como mudas em crescimento com a parte aérea cortada a apenas 20 cm da base) tenham sofrido um processo de aclimatação no ambiente contaminado. Este processo pode envolver a produção de fitoquelatinas e tióis induzidos pela exposição ao metal. Esse fenômeno já foi comprovado em *Salvinia mínima* exposta a diferentes concentrações de Cádmio (OUTRIDGE, *et al*, 1991).

Com relação ao Ni, novamente observa-se o comportamento das curvas de decaimento parecidas nos três níveis de contaminação estudados, mostrando uma tendência dos tratamentos MIX das duas espécies e ISO do vetiver a se igualarem com o aumento da concentração iônica na solução, principalmente na concentração mais alta (40X). Novamente o melhor tratamento foi o aguapé em sistema monoelementar, tendo o mesmo atingido 100% de remoção entre o 6º e o 7º dia no nível 10X, 78,81% no nível 20X e 69,92% no nível 40X. Em seguida, o aguapé em sistema multielementar apresentou o segundo melhor decaimento. Em média esse decaimento foi de 25,48%; 14,02% e 7,81% para os níveis 10X; 20X e 40X respectivamente. Esses níveis se mostraram menores do que os níveis observados para o Cd, mostrando que essa espécie é menos eficiente na

fitoextração do Ni em relação ao Cd. O vetiver em sistema monoelementar teve um decaimento na concentração final em relação à concentração inicial de 24,78%; 16,72% e 14,64% respectivamente para os níveis de contaminação 10X; 20X e 40X. Em relação ao Cd, o vetiver teve um melhor desempenho na fitoextração do Ni. Já no sistema multielementar, o decaimento do Ni no vetiver foi muito baixo: 1,18%; 0,34% e 0,04%. Novamente se observou no Ni, regressões quadráticas negativas com caimento e depois subidas dos níveis do Ni em solução, mostrando também para este metal que um possível comportamento do mecanismo de sorção esteja prevalecendo sobre o mecanismo de absorção do Ni pelos pêlos radiculares do capim vetiver.

Já em relação ao Pb, ambas as espécies apresentaram excelentes resultados na remoção deste metal em solução. Em todos os níveis de contaminação o aguapé retirou todo o Pb da solução do solo, mesmo no primeiro dia de contaminação. O capim vetiver em sistema monoelementar removeu 100% do chumbo entre o 6º e o 7º dia no nível 40X. O vetiver em sistema multielementar removeu ao longo dos 8 dias de detenção hidráulica 53,88% de Pb, mesmo a despeito da presença competitiva dos outros íons metálicos, mostrando a grande afinidade deste metal pelo vegetal.

O Zn foi o único elemento que apresentou concentrações residuárias no nível 0,0 mg.L⁻¹ devido sua presença na constituição da solução de Hoagland utilizada em todos os tratamentos com o intuito de fornecer macro e micronutrientes às plantas, já que foram testadas em água ultra-pura. Desta vez, o melhor tratamento foi o da macrófita MIX, que agora apresentou comportamento próximo a macrófita ISO. O decaimento das concentrações de Zn no tratamento aguapé multielementar foram: 89,11%; 25,04%; 16,79% e 13,89%, e no monoelementar foram: 89,11%; 15,48%; 13,17% e 12,50% respectivamente para os níveis 0X; 10X; 20X e 40X. Nota-se que, apesar dos aumentos sempre dobrados entre um nível e outro, o decaimento em solução foram muito parecidos, mostrando que além de abaixar a contaminação deste metal, a planta é tolerante a excessos de Zn em solução. O decaimento das concentrações de Zn nos tratamentos com o vetiver teve o mesmo padrão da macrófita. O decaimento do tratamento do capim vetiver multielementar foram: 4,90%; 3,75% e 3,08%, e no monoelementar foram: 8,79%; 2,64%; e 0,00% respectivamente para os níveis 10X; 20X e 40X. De uma maneira geral, os decaimentos do Zn nas duas espécies foram muito pequenos. Foram observados no vetiver sintomas severos de fitotoxicidade deste metal.

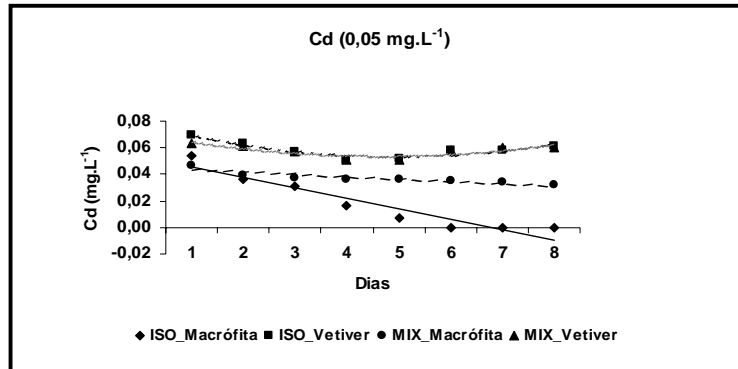


Figura 8.1: Concentração na água de Cd^{2+} na concentração inicial de 10X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

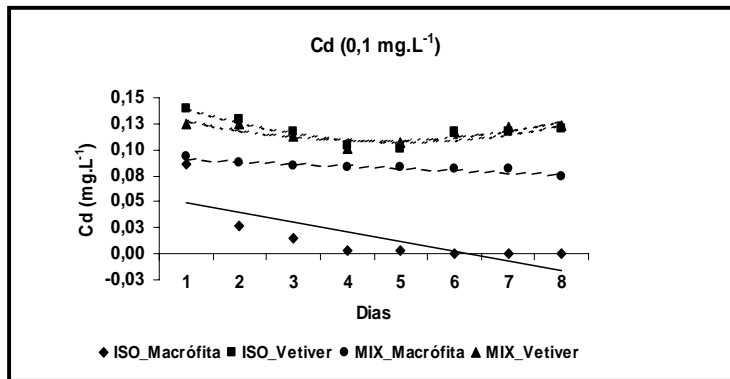


Figura 8.2: Concentração na água de Cd^{2+} na concentração inicial de 20X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

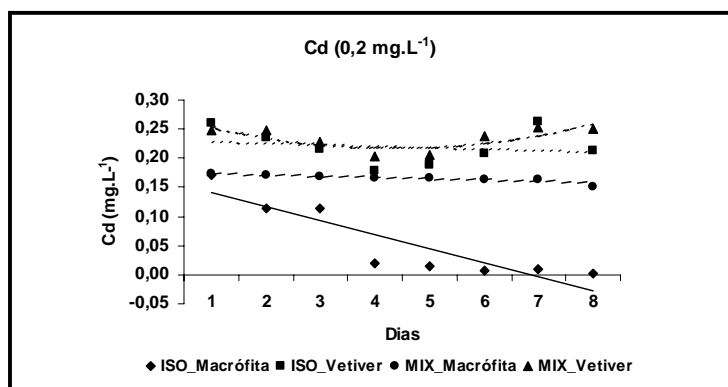


Figura 8.3: Concentração na água de Cd^{2+} na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

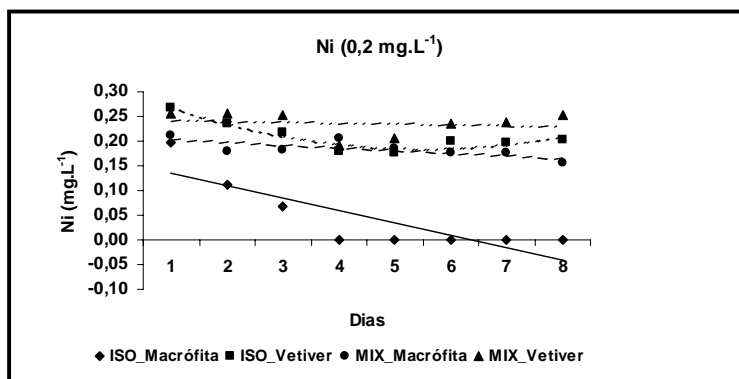


Figura 8.4: Concentração na água de Ni^{2+} na concentração inicial de 10X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

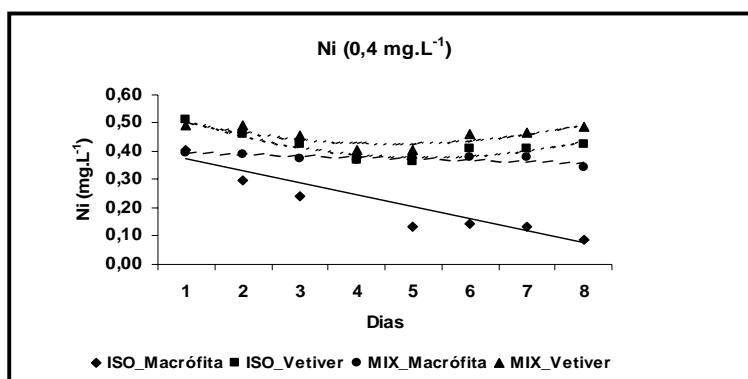


Figura 8.5: Concentração na água de Ni^{2+} na concentração inicial de 20X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

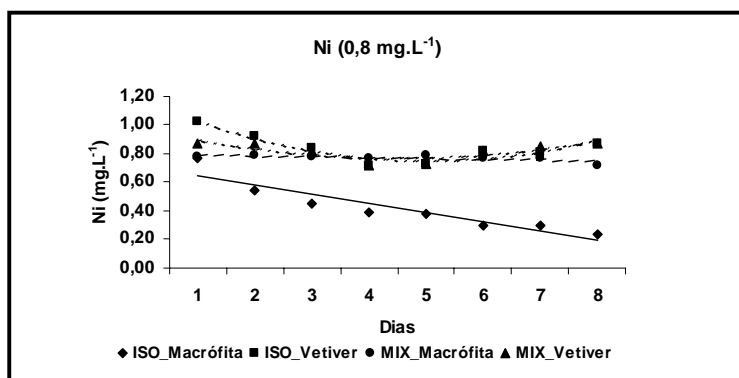


Figura 8.6: Concentração na água de Ni^{2+} na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

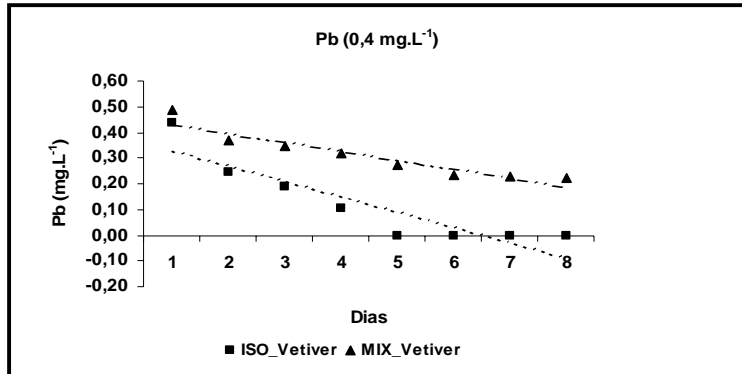


Figura 8.7: Concentração na água de Pb²⁺ na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

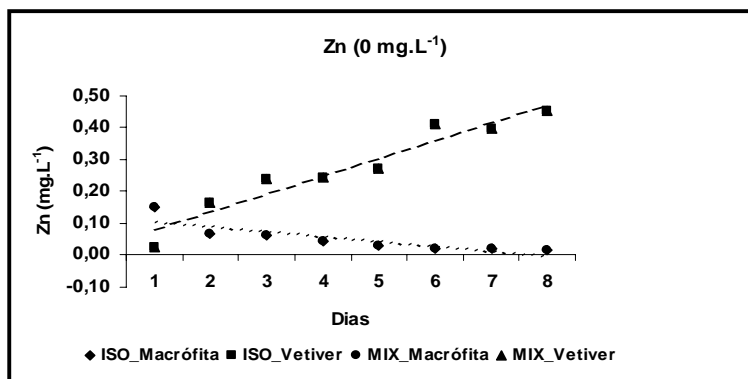


Figura 8.8: Concentração na água de Zn²⁺ na concentração inicial de 0,0X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

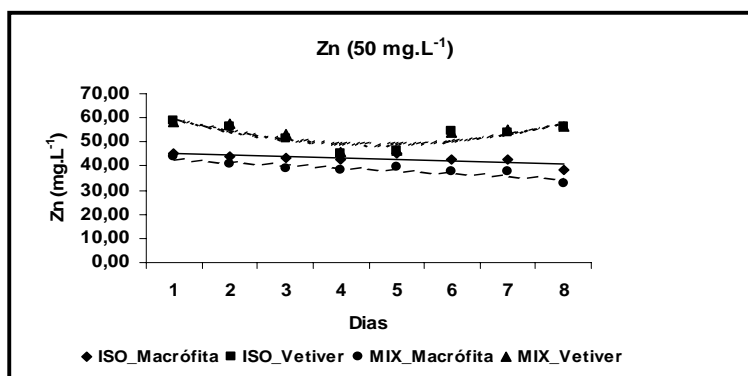


Figura 8.9: Concentração na água de Zn²⁺ na concentração inicial de 10X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

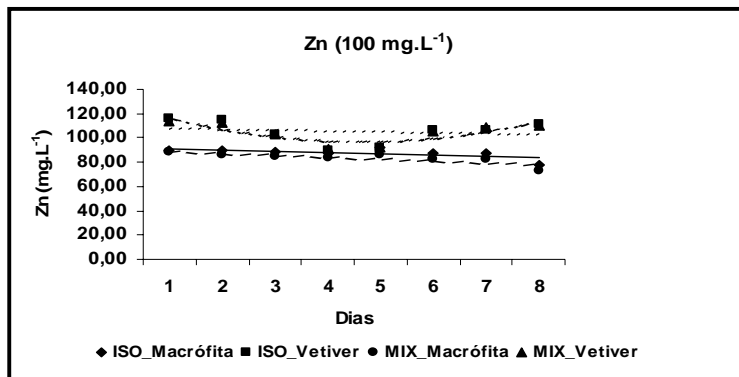


Figura 8.10: Concentração na água de Zn²⁺ na concentração inicial de 20X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

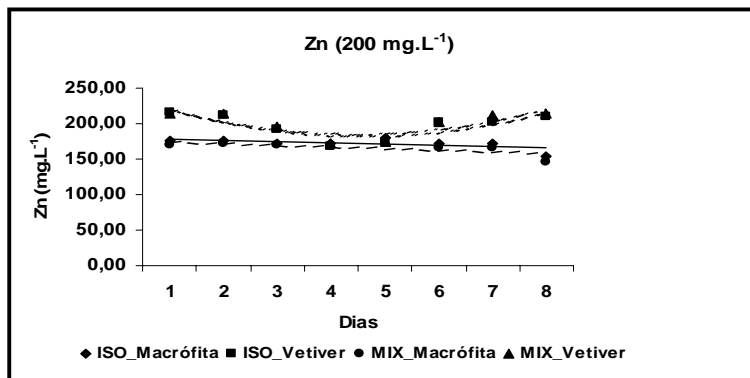


Figura 8.11: Concentração na água de Zn²⁺ na concentração inicial de 40X do nível de intervenção da lista da CETESB para águas subterrâneas ao longo dos 8 dias de experimentação.

8.3. CONCENTRAÇÃO DOS METAIS PESADOS DE INTERESSE NAS BIOMASSAS VEGETAIS

A tabela 8.2 mostra os efeitos das fontes de variações analisadas e suas interações nas análises de variâncias realizadas no experimento. Com exceção do Zn que só teve efeito significativo nas espécies, nos níveis, e na interação espécie X níveis, todos os outros metais estudados tiveram efeitos altamente significativos ($p \leq 0,01$) em todas as fontes de variações estudadas.

De uma maneira geral, vê-se claramente que em todos os metais as concentrações na biomassa do aguapé foram muito superiores aos verificados pelo capim vetiver. Este fenômeno pode ser explicado pela estruturas altamente especializadas nas raízes e folhas da macrófita que é uma planta verdadeiramente aquática, em relação ao vetiver que é uma planta terrestre.

Tabela 8.2: Análise de variância das concentrações de metais pesados presentes na biomassa vegetal do aguapé e do vetiver após a coleta das plantas sucedidos 8 dias de experimentação em solução contendo níveis crescentes desses

m		Análise de Variância				
F.v	G.L	Cd	Ni	Pb	Zn	
Espécie	1	**	**	**	**	
Contaminante		**	**	**	n.s.	
Níveis	1	**	**	**	**	
Espécie * Contaminante	3	**	**	**	n.s.	
Espécie * Nível	1	**	**	**	**	
Contaminante * Nível	3	**	**	**	n.s.	
Espécie * Contaminante * Nível	3	**	**	**	n.s.	
Erro	32					
C.V%		22,98	13,94	23,37	9,72	

Em relação ao cádmio (figura 8.12), a macrófita no tratamento com a maior concentração de Cd em solução ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$), apresentou comportamento de planta hiper-accumuladora para o metal (valores de concentrações no tecido vegetal $\geq 100 \text{ mg.kg}^{-1}$). Nos níveis mais baixos, observa-se uma tendência de acumulação também muito expressiva (em média 50% e 38% para os níveis $0,1$ e $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$). O vetiver também mostrou crescimento nas concentrações de suas biomassas vegetais com o aumento das concentrações do Cd na água, embora com valores médios de concentrações bastante inferiores aos encontrados pelo aguapé. De uma maneira geral, os tratamentos monoelementares nas duas espécies, foram muito superiores aos tratamentos dos sistemas multielementares. O vetiver mostrou novamente sintomas de fitotoxicidade com o elemento Zn em solução nas dosagens maiores.

O cádmio é mais móvel no ambiente aquático do que a maioria dos outros metais pesados e pode ser removido da água por precipitação, sorção da superfície mineral e complexado à matéria orgânica. A remoção de Cd na água aumenta com o pH variando de 6 a 9. Com pH abaixo de 6 pouco ou nenhum Cd é removido. A sorção do Cd está muitas vezes correlacionada com a capacidade de troca catiônica dos minerais argilosos, carbonatados, óxidos e matéria orgânica de solos e sedimentos. Enquanto que em águas superficiais o cádmio está presente primariamente como íons Cd^{2+} . Em presença de altas concentrações de matéria orgânica na água, uma significativa quantia de Cd^{2+} é complexada (SMITH *et al.*, 1995).

As concentrações do Ni nas biomassas vegetais tiveram o mesmo padrão da absorção do Cádmio, tendo a macrófita como a planta de maior concentração do que o vetiver e essa concentração sendo maiores com o aumento dos níveis de contaminação com o metal. Também aqui a absorção do sistema monoelementar foi superior ao sistema multielementar.

Em relação ao Pb, ambas as espécies vegetais mostraram excelente desempenho na absorção deste metal. Praticamente em todos os tratamentos, todos os níveis de chumbo adicionado nas soluções foram fitoextraídos. As altíssimas concentrações encontradas no aguapé sugerem que essa planta é uma hiper-accumuladora de Pb, já que aumentos de magnitude de 2x as concentrações de Pb em água formaram equações que mostram a grande captação do metal pela macrófita. O vetiver também se mostrou altamente promissor para a captura deste metal em água. Os tratamentos com o Pb multielementar também mostraram que mesmo em ambiente de competição iônica os

dois vegetais percentualmente absorvem mais o metal em relação aos resultados dos outros metais estudados em contraste com os sistemas ISO e MIX.

Nas águas superficiais o chumbo ocorre não freqüentemente na forma divalente Pb^{2+} , do que formando sais, e se combinam com ligantes orgânicos para formar complexos coloidais e solúveis. Para pH acima de 8,5, o chumbo é solubilizado a concentrações em torno de $1 \mu g.L^{-1}$ e com o aumento da solubilização abaixam os valores de pH e da alcalinidade (KADLEC & KNIGHT, 1996). Segundo SMITH (1995), é baixo o transporte de chumbo nas águas superficiais e sua concentração na água depende do pH e dos sais totais dissolvidos. Para pH maior do que 5,4 sua mobilidade pode chegar a $500 \mu g.L^{-1}$ para águas pobres em cálcio e magnésio e a $30 \mu g.L^{-1}$ para águas ricas nesses cátions. Acima de 5,4 pode formar chumbo ligado a carbonatos nas formas de $PbCO_3$ e $Pb_2(OH)_2CO_3$. No entanto o chumbo é carregado pelos rios, principalmente na forma indissolúvel de colóides e partículas.

Com relação ao zinco, novamente a macrófita se apresentou como uma planta hiper-acumuladora deste metal em sua biomassa (valores de concentrações no tecido vegetal $\geq 10.000 mg.kg^{-1}$) para as concentrações maiores de Zn em solução. Observa-se também nos tratamentos com as macrófitas não houve diferenças estatísticas entre os tratamentos mono e multielementares, mostrando a alta especialidade na absorção deste íon pelo aguapé. Na dose maior, houve até uma maior absorção de Zn no sistema multielementar em comparação com o monoelementar, mostrando que mesmo em sistema iônico competitivo com os outros metais pesados, o aguapé fitoextraí muitas quantidades de zinco da água contaminada pelo metal.

O zinco ocorre em águas superficiais como íons divalentes Zn^{2+} onde forma hidretos iônicos, carbonatos e complexos com orgânicos (KADLEC & KNIGHT, 1996). A sorção é o destino dominante do zinco nos ambientes aquáticos e ocorre por meio de óxidos e hidróxidos de ferro e manganês, argilo-minerais e matéria orgânica. O Zn tem sido sorvido para pH abaixo de 7 e é prontamente transportado em muitas águas superficiais devido a sua mobilidade (SMITH *et al.*, 1995).

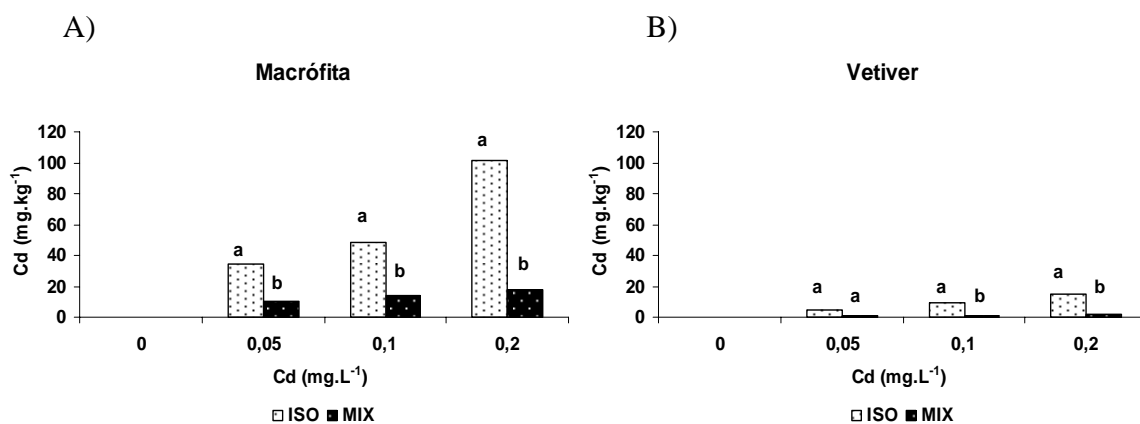


Figura 8.12: Concentração de Cd²⁺ na biomassa vegetal da macrófita *Eichhornia crassipes* Nash (A) e do capim *Vetiveria zizanioides* L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.

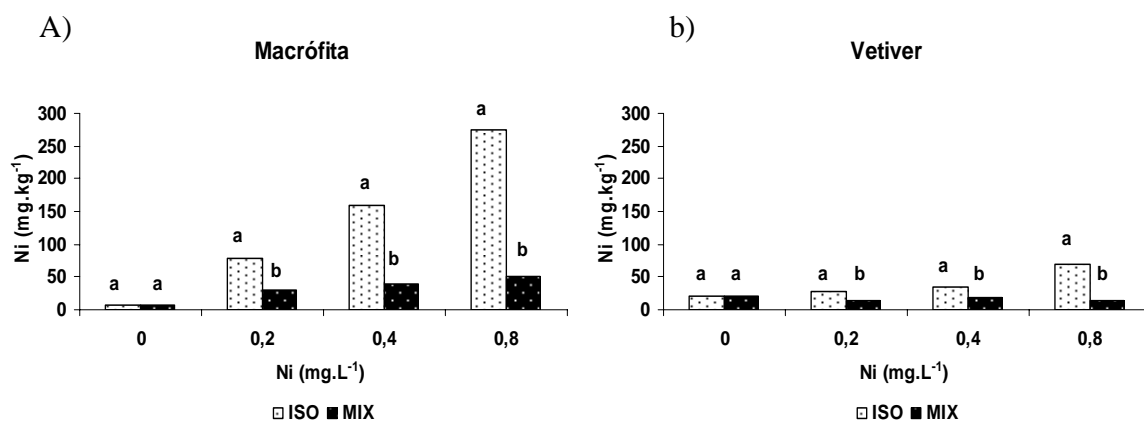


Figura 8.13: Concentração de Ni²⁺ na biomassa vegetal da macrófita *Eichhornia crassipes* Nash (A) e do capim *Vetiveria zizanioides* L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.

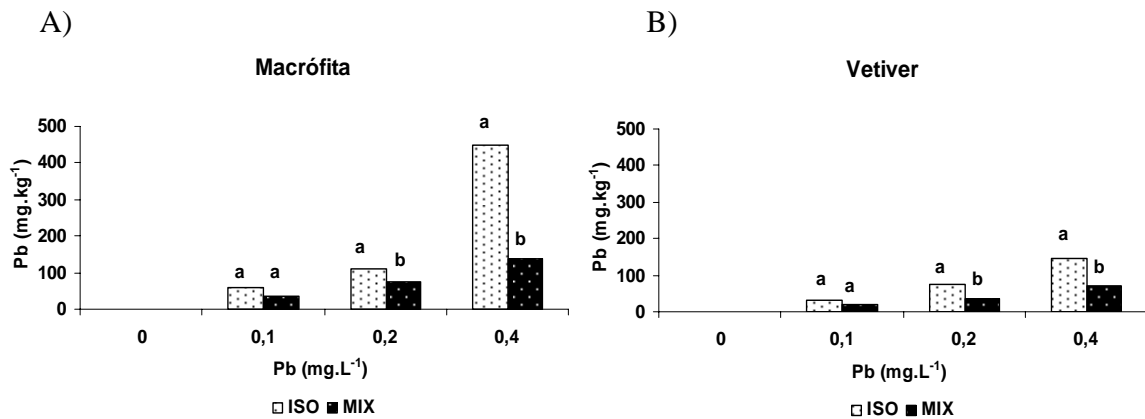


Figura 8.14: Concentração de Pb²⁺ na biomassa vegetal da macrófita *Eichhornia crassipes* Nash (A) e do capim *Vetiveria zizanioides* L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.

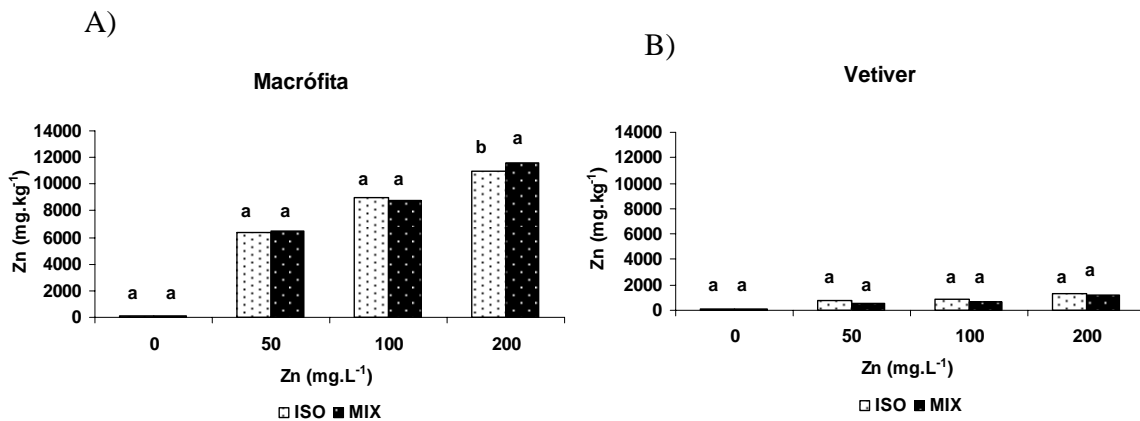


Figura 8.15: Concentração de Zn²⁺ na biomassa vegetal da macrófita *Eichhornia crassipes* Nash (A) e do capim *Vetiveria zizanioides* L. (B), após o período de 8 dias de detenção hidráulica destas espécies em solução com níveis crescentes de contaminação. Letras minúsculas diferentes representam diferenças estatísticas entre as médias do sistema monoelementar e o sistema multielementar pelo teste Tukey a 95% de probabilidade.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Neste capítulo são apresentadas as conclusões e sugestões para futuras pesquisas obtidas a partir das experimentações realizadas nesta tese.

9.1 CONCLUSÕES

- Na comparação entre os métodos de preparação de amostras de solos para determinações dos teores totais e biodisponíveis, este trabalho indica que para maioria das análises de metais pesados de interesse ambiental (neste estudo de caso), pode-se dá preferência ao método EPA-3051 para os valores pseudo-totais, apesar do método da água régia tenha apresentado médias de recuperação de metais maiores e o Mehlich-3 (valores de biodisponibilidade), por apresentarem resultados maiores e mais recuperados destes contaminantes. É importante ressaltar que o método EPA-3051 é um método oficial, reconhecido, amplamente utilizado nos Estados unidos e por muitos órgãos ambientais do mundo, inclusive no Brasil em vários estados em compilação à lista de valores orientadores da CETESB (2001). Em relação as correlações lineares entre os extratores e as plantas, o DTPA foi o extrator que melhor se correlacionou com as extrações realizadas pelo capim vetiver, menos para o Ni que não apresentou significância estatística em nenhum compartimento da planta. Essa indicação deste trabalho em indicar o extrator DTPA pH 7,3 vem de encontro a muitos trabalhos citados recentemente na literatura científica nacional para as condições dos solos brasileiros bastante intemperizados.

- A aplicação do agente quelante na dose de $1,0 \text{ g kg}^{-1}$ teve efeito extremamente positivo na concentração de quase todos os metais pesados estudados na solução do

solo e conseqüentemente na sua fitodisponibilidade para as possíveis plantas a serem usadas neste solo como fitorremediadoras. Contudo, esse quelante pode causar efeitos indesejáveis como fitotoxidez e a lixiviação dos metais pesados, contaminando os lençóis freáticos;

- A aplicação de EDTA ($0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) aumentou em alguns tratamentos a concentração de metais pesados, tanto na parte aérea das plantas de capim vetiver, como no sistema radicular das mesmas. Embora nas dosagens mais elevadas (principalmente com relação ao íon Zn), as mesmas apresentaram sintomas de extremas fitotoxidade e paralisação do desenvolvimento vegetal. Em programas que não usem outras tecnologias paralelas e complementares a tecnologia da fitorremediação (p.e. drenagem agrícola, irrigação, barreiras reativas, wetland, etc.), cuidados especiais devem ser demandados a utilização deste ou de outro agente quelante qualquer, por propiciar um maior perigo de lixiviação dos metais pesados para o perfil do solo e conseqüentemente para o lençol freático da área a ser reabilitada;

- A evidência do uso do capim vetiver como uma planta fitoextratora dos metais pesados de interesse foi confirmada neste trabalho, menos para o elemento zinco que mostrou desde das doses intermediárias, altíssima fitotoxidez para o capim. O vetiver se mostrou muito vantajoso para o seu uso em programas de remediação ambiental com baixos a médios teores de metais pesados em sistemas competitivos;

- A biomassa composta de macrófilas mortas, se mostraram altamente promissoras (biorreatoras) para sua utilização nos sistemas de barreiras reativas, pela excelente performance demonstradas tantos nos ensaios de batelada, como nos ensaios de coluna de leito fixo. Para todos os metais analisados e principalmente para o Pb a biomassa teve um desempenho acima do reportado na literatura para este tipo de célula reativa orgânica;

- As macrófilas aquáticas pesquisadas para descontaminação de água, através de sistemas de wetland, se mostraram competitivas e eficientes, principalmente ao espécie *Crassipes* para ser utilizada em corpos hídricos superficiais e o capim vetiver para ser utilizado em sistema de Wetland, já que o vegetal apresenta uma plasticidade fisiológica enorme, que pode ser indicado tanto em sistema de fitorremediação de solo,

fitorremediação de corpos hídricos superficiais e a mistura dos dois sistemas (no caso sistemas de wetland, tanto superficial como submerso);

- As contenções químicas propostas para o site contaminado, tanto para o solo, como para a água subterrânea sub-superficial, através da conjugação das técnicas de engenharia para descontaminação da área em estudo, no primeiro momento, é possível, já que quantidades extremamente altas dos principais contaminantes presentes no site, foram testados e modelados e obtiveram-se através da experimentação reduções extremamente significativas à níveis de bancada e casa-de-vegetação;

9.2 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Realizar ensaios utilizando os extratores químicos (tanto para determinação dos teores pseudo-totais e biodisponíveis dos metais pesados de interesse ambiental estudados neste trabalho) utilizados, como outros citados na literatura para as análises e correlações em diferentes solos tropicais (principalmente com as classes de solos modais), cuja informação nos solos brasileiros são incipientes;

- Realizar ensaios utilizando outros agentes quelantes (com menor potencial poluidor para o ambiente), visando uma maior disponibilização dos metais pesados nas frações mais trocáveis do solos brasileiros (principalmente nas classes modais);

- Realizar experimentação com o capim vetiver em vaso em casa-de-vegetação durante um período mínimo de 2 anos, realizando e analisando somente a massa seca da parte aérea do capim, quantificando sua biomassa e concentração dos metais fitoextraídos ao longo do tempo (curva de decaimento) e também realizar tratamentos com a aplicação de grande quantidade de matéria orgânica no solo que propicia uma resposta altamente linear e significativa na biomassa, tanto de raiz, como da parte aérea da cultura;

- Experimentar outras espécies vegetais que apresentem potencialidades para uso nos programas de descontaminação ambiental, utilizando a técnica de fitoextração de metais pesados nos solos;

- Estudar as melhores tecnologias para recuperação dos íons metálicos das biomassas de macrófitas utilizadas nos sistemas de barreira reativa:

- Estudar a performance e os índices técnicos e de projeto das células com as biomassas propostas neste trabalho;

- Ensaiar o uso como biomassa (visando a produção de energia, através de briquetagem), todas as biomassas vegetais produzidas nos diferentes sistemas propostos nesta tese;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de & BERTON, R. S., 2002, “Análise química de solo para metais pesados”. In : *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, v.2 pp. 645-692.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; RAIJ, B. V. & SANTOS, W. R., 1995, “Comparação de métodos de análise para avaliar a disponibilidade de metais pesados em solos”. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.19, pp. 463-468.
- ABREU, M. F., 1997. “Extração e determinação simultânea por emissão em plasma de nutrientes e elementos tóxicos em amostras de interesse agrônômico”. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, 135 p.
- ABREU, C. A. de; ABREU, M. F. de; SOARES, L. H. & ANDRADE, J. C., 1997, “The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils”. In: *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.28, pp. 1-11.
- ABREU, C. A. de; LOPES, A. S. & RAIJ, B. Van., 1997, “Análise de micronutrientes em solos brasileiros: Situação atual e perspectivas”. In: *XXVI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*. Rio de Janeiro, pp. 21 (CD-Rom).
- ACIOLLY, A., 2001, *Amenizantes e estratégias para o estabelecimento de vegetação em solos de áreas contaminadas por metais pesados*. Tese de doutorado (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil. 170pp.
- ADAMSON, A. W., 1990, *Physical chemistry of surfaces*. 5th Edition. New York: John Wiley & Sons Inc. 775 pp.
- ALAMINO, R.C.J., 2004, *A influência do acréscimo de bentonita nos mecanismos de sorção de zinco, cádmio e níquel em solos residuais*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geologia. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 146pp.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P. & CAMARGO, O.A., 2005, “Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros”. In: *Tópicos em Ciência do Solo*, Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo vol. IV, pp.1-42.

- ALLEONI, L. R. F.; IGLESIAS, C. S. M.; MELLO, S. C.; CAMARGO O. A; CASAGRANDE, J. C. & LAVORENTI, N. A., 2005, "Atributos do solo relacionados à adsorção de Cd e Cu em solos tropicais". *Acta Scientiarum Agronomy*, v. 27, n. 4, pp. 729 – 737.
- ALLOWAY, B.J; AYERS, D. C., 1996, *Chemical principles of environmental pollution*. 2 ed. CRC Press. 395pp
- ALLOWAY, B.J., 1995, *Heavy metals in soils*. London, Blackie Academic. 368p.
- ALLOWAY, B.J., 1990, *Heavy metals in soils*. New York. John Wiley & Sons. 339p.
- ALMEIDA, E.L., 2007, *Desenvolvimento de feijão-de-porco [Canavalia ensiformis (L.) D.C.] na presença de chumbo*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical / Gestão de Recursos Agroambientais. Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Campinas, SP, Brasil. 57pp.
- ALVES, A. C. M., 2007, *Avaliação do tratamento de efluentes líquidos contendo cobre e chumbo por adsorção em carvão ativado*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, Brasil. 103pp.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; BARRA, C.M. & LÃ, O.R., 2009, "XVI- Química dos metais pesados no solo". In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F (Ed.). *Química e Mineralogia do Solo*. Parte II – Aplicações. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo – Viçosa, Minas Gerais. pp. 249-312.
- ANDERSSON, A., 1977, "The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius". *Swedish J. Agric. Res.*, v. 7, pp. 79-83.
- ANDRADE, J. C. M.; TAVARES, S. R. L. & MAHLER, C. F., 2007, *Fitorremediação, o uso de plantas na melhoria ambiental*. São Paulo: Oficina de Textos. 176pp.
- ANJOS, J. A. S. A., 2003, *Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (Wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA*. Tese de Doutorado, São Paulo, Brasil. 385pp

- ARNON, D. I., 1950, "Criteria of essentiality of inorganic micronutrients for plants, with special reference to molybdenum". In: *Chronica botanica. Trace elements in plant physiology*, Waltham, pp. 31-39.
- BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S. & BARONE, J.S., 2001, "Titulações complexométricas". In: *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Campinas, Edgard Blücher, pp. 133-134.
- BAIRD, C., 2002. *Química Ambiental*. 2 ed. São Paulo, Bookman. 622pp.
- BARCELÓ J. & POSCHENRIEDER, C., 1992. Plant water relations as effected by heavy metal stress: A review. *J. Plant Nutr.* Vol. 13. pp. 1-37.
- BARCELÓ J. & POSCHENRIEDER, C., 1990. Respuestas de las plantas a la contaminación por metales pesados. *Suelo Planta*, 2:345-361.
- BARONA, A.; ARANGUIZ, I. & ELIAS, A., 2001, "Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures". In: *Environmental Pollution*, v.113 n. 1: pp. 79-85.
- BARROS, A. R. B., 2001, *Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Brasil. 127pp.
- BASSET, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H. & MENDHAM, J., 1981, *Análise Inorgânica Quantitativa*. Ed. Guanabara Dois, 4. ed.
- BASTA, N. T. & TABATABAI. M. A., 1992, "Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH". *Soil Science*, v. 153, n.3, pp. 195-204.
- BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. van, 1994, " Soluções extratoras na avaliação da fitodisponibilidade do zinco em solos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v. 18, pp. 457-461.
- BATAGLIA, O.C. & RAIJ, B. van., 1989, "Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo". *Revista Brasileira de Ciência dom Solo*, Campinas, 12 (2), pp. 205-212.

- BERGMANN, W., 1992. Nutritional disorders of plants: development, visual and analytical diagnosis. New York: G. Fisher, 741 p.
- BERROW, M.L. & MITCHELL, R.L., 1980, "Location of trace elements in soil profiles: total and extractable content of individual horizons". *Trans. R. Soc. Edinburger*, v. 71, pp. 103-121.
- BERROW, M.L. & STEIN, W. M., 1983, "Extraction of metals from soils and sludges by refluxing with aqua regia". *Analyst*, Cambridge, v.108, p. 277-285.
- BERTON, R. S.; VALADARES, J. M. A. S.; CAMARGO, O. A. & BATAGLIA, O. C., 1997, "Peletização do lodo do esgoto e adição de CaCO₃ na produção de matéria seca e absorção de Zn, Cu e Ni pelo milho em três Latossolos". Viçosa: *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, V. 21, pp. 685-691.
- BERTONCINI, E.I., 2002. *Comportamento de Cd, Cr, Cu, Ni e Zn em latossolos sucessivamente tratados com biossólido: extração seqüencial, fitodisponibilidade e caracterização de substâncias húmicas*. Tese de Doutorado. Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, Brasil. 195pp.
- BIDWELL, A. M. & DOWDY, R.H., 1987, "Cadmium and zinc availability to corn following termination of sewage sludge applications". In: *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.16 n. 4: pp. 438-442.
- BLAYLOCK, M.J. & HUANG, J. W., 2005, "Phytoextraction of metals". *Brazilian Journal of Plants Physiology*, v. 17, n. 1, pp. 53-69.
- BLAYLOCK, M.J.; SALT, D.E.; DUSHENKOV, S.; ZAKHAROVA, O.; GUSSMAN, C.; KAPULNIK, Y.; ENSLEY, B.D. & RASKIN, I., 1997, "Enhanced accumulation of Pb in Indian Mustard by soil-applied chelating agents". *Environmental Science Technology*, v. 31, pp. 860-865.
- BORGES, A. F., 1996. *Avaliação dos mecanismos de transporte de Hexaclorociclohexano (HCH) no solo da cidade do Meninos, Duque de Caxias, RJ*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Civil da PUC, Rio de Janeiro, Brasil. 182pp.
- BOSZSZOWSKI, R.B., 2003, *Fitorremediação*. Seminário de Qualificação de Doutorado. Programa de Engenharia Civil/ Geotecnia. PUC/RJ. Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

- BOWEN, H. J. M., 1979, *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press.
- BRANDÃO, P. C., 2006, *Avaliação do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, MG, Brasil.
- BRIX, H., 1993, "Wastewater treatment in constructed wetlands: system desing, removal processes, and treatment performance". In: *PENSACOLA CONFERENCE ON CONSTRUCTED WETLANDS FO WATER QUALITY IMPROVEMENT*, Pensacola, 1993. *Constructed wetlands for water quality improvement*. Proceedings, Boca Raton, Lewis, 1993. part 1, pp. 9 – 22.
- BRÜMMER, G.; TILLER, K. G.; HERMS, V. & CLAYTON, P. M., 1983, "Adsorption/desorption and/or precipitation-dissolution process of zinc in soils". *Geoderma*, v.31, pp. 337-357.
- BRUN, L. A.; MAILLET, J.; RICHARTE, J.; HERRMANN, P. & REMY, J. C., 1998, "Relationships between extractable copper soil properties and copper uptake by wild plants in vineyard soils". In: *Environmental Pollution*, v.102, pp.151-161.
- CAIRES, S. M.; FONTES, M. P. F.; FERNANDES, R. B. A. & KER, J. C., 2008, "Teores naturais de metais pesados dos Nitossolos de Minas Gerais: Comparação entre métodos para determinação dos valores de referência de qualidade". In: *Fertbio*, 2008. Londrina, PR, pp.3. (CD-Rom).
- CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F. & CASAGRANDE, J.C., 2001, "Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos". In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; VAN RAIJ, B. & ABREU, C.A. (Ed.) *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Capítulo 5, Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, pp. 89-124.
- CAMPOS, H. M.; MELO, W. J.; AMORIM, S. R.; NOGUEIRA, T. A. R.; RIBEIRINHO, V. S.; MELO, G. M. P & SOUZA, L. C., 1997, "Extratores para a avaliação da fitodisponibilidade de Pb e Ni em solo tratado com lodo de esgoto por oito anos consecutivos". In: *Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, 26. Rio de Janeiro (CD-Rom).
- CAMPOS, M.L.; PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.. MARQUES, J.J.G.S.M. & CURI, N., 2003, "Baseline concentrations of heavy metals in Brazilian Latosols". *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, v. 34, pp. 547-557.

- CAO, X.; MA, L.Q.; HARDISON, D.W. & HARRIS, W.G., 2003, "Lead transformation and distribution in the soils of shooting ranges in Florida, USA". *The science of the total environmental*, v. 307, pp. 179-189.
- CAVALCANTE Jr., C. L., 1998, *Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial*. Tese submetida a concurso público para professor titular do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2001. Estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade e de Intervenção para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo ; CETESB.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2005. Artigo 1º da Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/valores.asp> (acesso em 04/06/2008).
- CHANEY, R.L., 1988, "Metal speciation and interactions among elements affect trace element transfer in agricultural and environmental food-chains". In: *Metal speciation: theory, analysis and application*. Chelsea, MI, Lewis Publ, pp. 219-260.
- CHANG, T. W.; WANG, M. K. & LIN, C., 2002, "Adsorption of cooper in the different sorbent/water rations of soil systems". *Water, Air, and Soil Pollution*, v. 138, pp.199-209.
- CHEN, Z.; XING, B. & MCGILL, W. B., 1999, "A unified sorption variable for environmental applications of the Freundlich equation". *J. Environ. Quality*, v. 28, pp. 1422-1428.
- CIOLA, R., 1981, *Fundamentos da catálise*. Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CLARK, C. J.; McBRIDE, M. B., 1984, "Chemisorption of Cu (II) and Co (II) on allophone and inogolite. Clays and Clay Minerals", v. 32, pp. 300-310.
- COELHO, T., 1994, "Aguapé: bom, bonito e barato". *Ecologia e Desenvolvimento*, n. 38, pp. 2-4.
- COONEY, D. O., 1999, *Adsorption design for wastewater tratament*. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.

- COWAN, C. E.; ZACHARA, J. M. & RESCH, C. T., 1991, "Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements". In: *Environmental Science Technology*, Washington, v.25 n. 3 pp. 437-446.
- CRESCÊNCIO Jr, F., 2008, *Potencialidade do Uso de Trufa em Barreiras Reativas Permeáveis na remediação de aquíferos contaminados por cobre, cádmio e BTEX – Um estudo em laboratório*. Tese de Doutorado - COPPE/UFRJ, Engenharia Civil, Rio de Janeiro, Brasil. 321pp.
- CUNHA, R. C. De A.; CAMARGO, O. A. & KINJO, T., 1994, "Aplicação de três isotermas na adsorção de zinco em Oxissolos, Alfissolos e Ultissolos". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.18, pp.15-20.
- CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M. A. & SILVA, A. J., 2008, "Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 32, pp. 1319-1328.
- DABROWSKI, A., 2001, "Adsorption from theory to practice". *Advances in colloid and interface science*. v. 93, pp. 135-224.
- DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C., 1991, "Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, New York, v.22, n.15/16, pp.1559-1568.
- DOYLE, J. J., 1977, "Effects of low levels of dietary cadmium in animals". In: *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.6 n. 2, pp.111-116.
- ECHEVERRÍA, J. C.; MORERA, M. T.; MAZKIARÁN, C. & GARRIDO, J. J., 1998, "Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments". *Environmental Pollution*, v.101, pp. 275-284.
- EGLI, T., 2001, "Biodegradation of metal-complexing aminopolycarboxylic acids". *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92 (2), pp. 89-97, 2001.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 2009, *Manual de análises de solos, plantas e fertilizantes*. 2.ed. Brasília, DF. Embrapa Informação Tecnológica. 627pp.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 2006. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2.ed. Rio de Janeiro, EMBRAPA. 306pp.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA, 1997. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. *Manual de métodos de análise de solo*. 2.ed. Rio de Janeiro, 212pp.
- EPSTEIN, A.L.; GUSSMAN, C.D.; BLAYLOCK, M.J.; YERMIYAHU, U.; HUANG, J.W.; KAPULNIK, Y. & OSER, C.S., 1999. “ EDTA and Pb-EDTA accumulation in *Brassica juncea* grown in Pb-amended soil”. *Plant and Soil*, v. 208, pp. 87-94.
- Essencis. Disponível em : www.essencis.co.br/serv.inc.asp (Acesso em 14/01/2004).
- FADIGAS, F. de S.; AMARAL-SOBRINHO, N.M.B. do; MAZUR, N.; ANJOS, L.H.C. dos & FREIXO, A.A., 2002, “Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros”. *Bragantia*, v. 61, n.2, pp. 151-159.
- FADIGAS, F. S., 2002. *Estimativa das concentrações naturais (pseudo-total) de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos brasileiros e proposição de valores de referência utilizando técnicas da estatística multivariada*. Tese (Doutorado em Agronomia – Ciência do Solo) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, Brasil, 116 pp.
- FERNANDES FILHO, E.I. Software Quantraiz v. 1.0.0.22. Quantificação de sistemas radiculares. Departamento de Solos. Universidade Federal de Viçosa.
- FERREIRA, D.F., 2000. “Análises estatísticas por meio do Sisvar para Windows versão 4.0”. In...45ª *Reunião Anual da Região Brasileira da Sociedade internacional de Biometria*. UFSCar, São Carlos, SP, pp.255-258.
- FETTER, C. W., 1993, *Contaminant Hydrogeology*. Macmillan Publishing Company, U. S, 458pp.
- FIORI, A. A., 2008, *Uso do agente quelante alternativo EDDS na remediação de área contaminada por resíduo de sucata automobilística*. Dissertação de Mestrado em Gestão

de Recursos Agroambientais – Instituto Agronômico de Campinas - IAC, Campinas - SP, 102pp.

FLORDN,P.J.; KNECHT, J.A. & Van BEUSICHEM, M.L., 1993, Phytochelatin concentrations and binding state of Cd in roots of maize genotypes differing in shootroot partitioning”. *J. Plant Physiol.*, v.142, pp. 537-542.

FOGLER, H. S., 1992, *Elements of Chemical Reaction Engineering* - 2^a Edition – Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. New Jersey. Prentice Hall Englewood Cliffs.

FONTES, M.P.F. & GOMES, P.C., 2003, “Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils”. *Appl. Geochem*, v. 18, pp. 795-804.

FORBES, E. A.; POSNER, Q. M. & QUIRK, J. P., 1976, “The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite”. *Journal of Soil Science*, v.27, pp.154-166.

FORD, R. G.; SCHEINOST, A. C. & SPARKS, D. L., 2001, “Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces”. *Advances in Agronomy*, v.74, pp. 41-62.

FU, G.; ALLEN, H. E. & COWAN. C. E., 1991. “Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide”. *Soil Science*, v. 152, pp. 72-81.

GABAI, B., 2000, *Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs) por adsorção*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE,Brasil, 200pp.

GABOS, M. B., 2008, *Lixiviação e absorção de chumbo pelo feijão-de-porco assistido pela aplicação de EDTA no solo*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical / Gestão de Recursos Agroambientais – Instituto Agronômico de Campinas - IAC, Campinas, SP, Brasil. 52pp.

GARCIA, C.; HERNANDEZ, T. & COSTA, F., 1990, “The influence of composting and maturation process on the heavy-metal extractability from some organic wastes”. *Biol. Wastes*, v.31, pp. 291 – 301.

- GASPAR, A. T. F. S., 2001, *Biossorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 125pp.
- GASPAR, A.T.F.S., 2003, *Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de C--ampinas, São Paulo, Brasil.
- GEEBELEN, W.; VANGRONSVELD, J. ADRIANO, D. C. POUCKE, L. C. V & CLIJSTERS, H., 2002. Effects of Pb-EDTA and EDTA on oxidative stress reactions and mineral uptake in *Phaseolus vulgaris*. *Physiologia Plantarum*, 115:377-384.
- GILES, C. H.; SMITH, D. & HUITSON, A., 1974, "A treatment and classification of the solute adsorption isotherm". *I. Theoretical. J. Colloid Interface Sci.*, v. 47, pp. 755-765.
- GOMES, P.C; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G; MENDONÇA, E.S. & NETTO, A.R, 2001, "Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils". *Soil Science Society of American Journal*. v.65, pp. 1115-1121.
- GOMES, P. C., 1996, *Fracionamento e biodisponibilidade de metais pesados influenciados por calagem e concentrações de metais em Latossolo Vermelho Amarelo*. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 178pp.
- GOMES, L. M. B., 2000, *Remoção do cádmio de soluções aquosas utilizando fibra de como da Bahia visando o tratamento de efluentes*. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.
- GONÇALVES, F. A., 2008, *Fertilidade e fitodisponibilidade de metais pesados em solo com resíduo de sucata automobilística*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical / Gestão de Recursos Agroambientais – Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Campinas , SP, Brasil. 89pp.
- GRIFFITH, J.J.; DIAS, L.E.; JUCKSCH, I, 1994, "Novas estratégias ecológicas para a revegetação de áreas mineradas no Brasil". In: *Simpósio Sul-Americano de Recuperação de Áreas Degradadas*. Curitiba, Anais...Curitiba: FUPEF. Pp. 31-43.

- GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. & MARCHI, G., 2005, "Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos". In: *Tópicos em Ciência do Solo*. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, vol. IV, pp. 345-390.
- GUPTA, V.K.; SRIVASTAVA, S.K.; MOHAN, D. & SHARMA, S. 1997, "Desing parameters for fixed bed reactores of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions". *Waste Management*, vol.17, nº 8. pp. 517-522.
- GUPTA, V.K.; SRIVASTAVA, S.K.; RENU TYAGI, 2000, Design parameters for treatment of phenolic waste by carbon columms (obtained from fertilizer waste material). *Wat. Res.* Vol. 34, nº5, pp.1543-1550.
- HAG, A. U. & MILLER, M. H., 1972, "Prediction of available soil Zn, Cu and Mn using chemical extractants". *Agron. J.*, 64, pp. 779-782.
- HAG, A. U.; BATES, T. E. & SOON, Y.K., 1980, "Comparison of extractants for plant-available zinc, cadmium, nickel and copper in contaminated soils". In: *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, v.44 n. 4, pp.772-777.
- HAMELINK, J.L.; LANDRUM, P.F.; BERGMAN, H.L. & BENSON, W.H., 1994, *Bioavailability: physical, chemical and biological interactions*, Boca Raton: CRC Press, FL.
- HARTER, R.D., 1983, "Effect of soil pH on adsorption of lead, cooper, zinc and nickel", *Soil Science Society of America Journal*, v.47, p.47-51.
- HATER, R. D. & NAIDU, R., 2001, "An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils". *Soil Science Society of American Journal*, v. 65 n.3, pp. 597-612.
- HATER, R. D., 1983, "Effect of soil pH on adsorption of lead, cooper, zinc and nickel". *Soil Science Society of American Journal*, v. 47, pp. 47-51.
- HAYES, K. F. & TRAINA, S. J., 1998, "Metal speciation and its significance in ecosystem health". In: HUANG, P. M., *Soil Chemistry and Ecosystem Health*. Madison, Soil Science Society of America, pp. 45-84, (SSSA Special Publication, 52).

HENRY, J. R. An overview of the phytoremediation of lead and mercury., 2000. National Network of Environmental Management Studies (NNEMS), prepared for U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D. C. 51 pp.

HELFFERICH, F., 1995, *Ion exchange*. Dover Publications INC., New York.

HUANG, J.W.; CHEN, J.; BERTI, W.R.; CUNNINGHAM, S.D., 1997, "Phytoremediation of lead-contaminated soils: role of synthetic chetales in lead phytoextraction". *Environmental Science Technology*, v. 31, pp. 800-805.

INSAM, H.; HUTCHINSON, T. C. & REBER, H. H., 1996, "Effects of heavy metal stress on the metabolic quotient of the soil microflora". In: *Soil Biology & Biochemistry*, v.28: pp.691-694.

ISLAM, R.; LAHERMO, P.; SALMINEN, R.; ROJSTACZER, S. & PEURANIOEMI, V., 2000, "Lake and reservoir water quality affected by metals leaching from tropical soils", Bangladesh. *Environ. Geol.*, v.39, n.10, pp. 1083-1089.

JARVIS, M.D.; LEUNG, D.W.M., 2001, "Chelated lead transport in *Chamaecytisus proliferus* L. link ssp. *Proliferus* var. *palmensis* (H. Chist): na ultrastructural study". *Plant Science*, v. 161, pp. 433-441.

JI, G. L.; LI, H. Y., 1997, "Electrostatic adsorption of cations". In: YU, T. R. *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, pp. 65-79.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 2001, *Trace elements in soils and plants*. 3° Ed. Boca Raton: CRR Press, 413pp.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 1992, *Trace elements in soils and plants*. 2° Ed. Boca Raton: CRR Press, 365pp.

KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H., 1984, *Trace elements in soils and plants*. 1° Ed. Boca Raton: CRR Press, 315pp.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., 1984, Soil constituents. In: *Trace elements in soils and plants*. Florida: CRC Press, 1984, pp. 33-50.

- KADLEC, R. H. & KNIGHT, R. L., 1996, *Treatment Wetlands*. Boca Raton, Lewis Publishers, 893pp.
- KINNINBURG, D. G.; JACKSON, M. L.; SYERS, J. K., 1976, "Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum". *Soil Science Society of America Journal*, v. 40, p. 746-749.
- KLEINÜBING, S. J., 2006, *Remoção de cádmio, chumbo, e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo*. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 93pp.
- KNIGHT, R.L.; KADLEC, R.H., 2000, "Constructed treatment wetlands – a global technology". In: *Water 21-Mafazine of International Water Association*. London, IWA pp. 57-58.
- KORCAK, R.F. & FANNING, D. S., 1978, "Extractability of cadmium, copper, nickel and zinc by double acid versus DTPA and plant content at excessive soil levels". In: *Journal of Environmental Quality*, Madison, v.7 n. 4: pp. 506-512.
- KUMAR, P. B. A. N.; DUSHENKOV, V.; MOTTO, H. & RASKIN, I., 1995. "Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils". *Environmental Science and Technology*, V. 29, pp. 1232-1238.
- KUNDU, S & GUPTA, A.K., 2005, Analysis and modeling of fixed bed column operations on As (V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC). *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, pp. 52-60.
- LANTMANN, A.F. & MEURER, E.J., 1982, "Estudo da eficiência de extratores para avaliação do zinco disponível do solo para o milho". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 6, pp. 131-135.
- LASAT. M. M., 2000, "Phytoextraction of toxic metals". A review of biological mechanisms. *Journal of Hazardous Substance Research*, v. 2, pp. 1-5.
- LAVERDIÈRE, M. R. & KARAM, A., 1984, "Sorptions of phosphorus by some surface soils from Quebec in relation to their properties". *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 15, pp. 1215-1230.

- LAVORENTI, A., 2002, "Equilíbrio dos complexos e quelatos". Publicação Destinada ao Ensino de Ciências – Química. Piracicaba. Disponível em: <http://www.lce.esalq.usp.br/lavorenti.html>. (acesso em 20/04/2008).
- LEITE, A. L., 2001, *Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular*. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, 254pp.
- LEMOS, R.C. & SANTOS, R.D., 1984, *Manual de descrição e coleta de solo no campo*. 2.ed. Campinas: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Embrapa-SNLCS, 46pp.
- LESTAN, D. & GRICMAN, H., 2002, Chelate enhanced Pb phytoextraction: plant uptake, leaching and toxicity. 17^o WCSS, Thailand, 2002.
- LI, Z. & SHUMAN, L. M., 1997, "Mehlich-1 and DTPA: extractable lead in soils in relation to properties". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 28, pp. 351-363.
- LI, Z. & SHUMAN, L. M., 1997, "Mehlich-1 and DTPA: extractable lead in soils in relation to properties". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 28, pp. 351-363.
- LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Sci. Am. J.*, 42:421-428.
- LIMA, A.L., 2008, *Uso de EDTA e de feijão-de-porco micorrizado em solo contaminado por metais pesados e boro*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical – Gestão de Recursos Agroambientais. Instituto Agrônomo de Campinas- IAC. Campinas, SP, Brasil. 80pp.
- LINDSAY, W. L. & NORVELL, W. A., 1978, "Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Madison, 42 (3), pp. 421-428.
- LINDSAY, W.L., 1979, "Inorganic phase equilibria of micronutrients in soil". In: MORTVEDT, J.J.; GIORDANO, P.M.; LINDSAY, W.L.; *Micronutrientes in agriculture*. Madison: Soil Science Society of America. Chap.3, pp. 41-57.

- LOMBI, E.; ZHAO, F.J.; DUNHAM, S.J. & McGRATH, S.P., 2001, "Phytoremediation of heavy metal-contaminated soils: Natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction". *J. Environ Qual.*, 30, pp. 1919-1926.
- MALAVOLTA, E. & MORAES, M. F., 2007. Níquel, de tóxico a essencial. *Informações Agronômicas*, Piracicaba, SP. IPNI., 118 (Junho/2007), PP. 1-3.
- MANTOVANI, J. R.; CRUZ, M. C. P.; FERREIRA, M. E. & ALVES, W. L., 2004, "Extratores para a avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos adubados com vermicomposto de lixo urbano". Brasília: *Pesq. Agropec. Bras.*, 39, n.4, pp. 371-378.
- MATTIAZZO, M.; BERTON, R.S. & CRUZ, M.C.P., 2001, "Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos". In: FERREIRA, M.E. (Ed). *Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura*. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, pp. 213-234.
- MATTIGOD, S. V. & PAGE, A. L., 1983, "Assessment of metal pollution in soil". In: THORNTON, I. (ed.). *Applied environmental geochemistry*. New York: Academic Press, pp. 355 – 394.
- McBRIDE, M. B. & BLASIAK, J. J., 1979, "Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil". *Soil Science Society of American Journal*, v. 65 n.3, pp. 866-870.
- McBRIDE, M. B., 1994, *Environmental chemistry of sols*. New York: Oxford University Press, 406pp.
- McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J. & SAUVÉ, S., 1997, "Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application". *Soil Science*, 162, pp. 487-500.
- McBRIDE, M.B. & BLASIAK, J.J., 1979, "Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil", *Soil Science Society of America Journal*, v.43, p.866-870.
- MCKAY, G., 1996, *Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters*. Ed. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- McKENZIE, R. M., 1980, "The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron". *Australian Journal of Soil Research*, v. 18, pp.61-73.

- McLAREN, R. G. & CRAWFORD, D. V., 1973, "STUDIES ON SOIL COPPER ii. The specific adsorption of copper by soils". *Journal of Soil Science*, v. 24, pp. 443-452.
- McLAUGHLIN, M. J.; ZARCINAS, B. A.; STEVENS, D. P. & COOK, N., 2000, "Soil testing for heavy metals". *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 31, pp.1661-1700.
- McNICOL, R. D. & BECKETT, P. H. T., 1985. "Critical tissue concentration of potentially toxic elements". *Plant and Soil*, v. 85, pp.107-129.
- MEES, J.B.R., 2006, *Uso do Agupé (EICHHORNIA CRASSIPES) em sistema de tratamento de efluente de matadouro e frigorífico e avaliação de sua compostagem*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Cascavel, PR, Brasil. 56pp.
- MENDONÇA, R. M. G., 2000, *Transporte e Retenção de ânions em Solo Tropical Residual Saprolítico do Estado do Rio de Janeiro*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 185pp.
- MEHLICH, A., 1953, Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄. North Carolina Soil Test Division. Raleigh, North Carolina, 1953. (mimeografado).
- MEHLICH, A., 1984, "Mehlich 3 soil test extractant A modification of Mehlich 2 extractant". *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, New York, 15(12) :1409-1416, 1984.
- MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N.W.; EDWARDS, R., 1999, "Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments". In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D. (Ed). *Metal contaminated soils*. Berlin: Springer, pp. 151-1852.
- MEURER, E. J., 2000, *Fundamentos de química do solo*. Porto Alegre: Genesis, 173pp.
- MILHOME, M. A. L., 2006, *Emprego de quitina e quitosana para a adsorção de fenol de efluente de refinaria de petróleo*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil, 125pp.
- MITSCH, W. J. & GOSSELINK, J. G., 1993, *Wetlands*. New York, Van Nostrand Reinhold, 2a Edição. 772pp.

- MORAGHAN, J.T. & MASCAGNI JR., H.J., 1991. Environmental and soil factors affecting micronutrient deficiencies and toxicities. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.) *Micronutrients in agriculture*. 2.ed. Madison: SSSA. p.371-425.
- MOREIRA, S.A., 2008, *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pendúculo de caju: estudo de batelada e coluna de leiro fixo*. Dissertação de Mestrado. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental – Saneamento Ambiental. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, Brasil. 133pp.
- MOREIRA, S. A.; SOUSA, F. W.; OLIVEIRA, A. G.; NASCIMENTO, R. F. & BRITO, E. S., 2008, “Estudo da remoção de metais pesados por bagaço de caju”. *Química Nova* (submetido).
- MORENO, F. N. & CORSEUIL, H. X., 2001, “Fitorremediação de aquíferos contaminados por gasolina”, *Revista Engenharia Sanitária e Ambiental*, v.6, n. 1 e n. 2, PP. 1-7, ABES, Rio de Janeiro.
- MSAKY, J. J. & CALVET, R., 1990, “Adsorption behavior of copper and zinc in soils – Influence of pH on adsorption characteristics”. *Soil Science*, v. 150, n.2, pp. 513-521.
- MULCHI, C.L.; ADAMU, C.A.; BELL, P.F. & CHANEY, R.L., 1991, “Residual heavy metal concentrations in sludge-amended coastal plain soils - I. Comparison of extractants”. *Comm. Soil Sci. Plant Anal*, v.22, pp. 919-941.
- MURALI, V. & AYLMOORE, L. A. G., 1983, “Competitive adsorption during solute transport in soils. 2. Simulations of competitive adsorption”. *Soil Science*, v. 135, pp.203-213.
- MURAOKA, T.; NEPTUNE, AM.L. & NASCIMENTO FILHO, V.F., 1983, “Avaliação da disponibilidade de zinco e de manganês do solo para o feijoeiro I. Zinco”. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 7 (2), pp. 167-175.
- NAIDU, R.; BOLAN, N. S.; KOOKANA, R. S. & TILLER, K.G., 1994, “Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils”. *European Journal of Soil Science*, Oxford, v. 45, pp. 419-429.

- NASCIMENTO, C.W.A; AMARASIRIWARDENA, D. & XING, B., 2006, "Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil". *Environmental Pollution*, v. 140:114-123, 2006.
- NOBRE, M. M.; NOBRE, R. C. M.; PEREIRA & GALVÃO, A. S. S., 2004. "A permeable Reactive Barrier to Control Mercury Contamination in Groundwater". IN: *Fourth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*. Battelle Institute. Monterey – CA – USA.
- NOBRE, M. M. & NOBRE, R. C. M., 2003. "Remediação de Solos – Técnicas alternativas melhoram desempenho". *Revista Química e Derivados*, São Paulo, 417 (Junho;2003), PP. 56-65.
- NGAH, W. S.; ENDUD, C. S. & MAYANAR, R., 2002, " Removal of copper (II) ions from solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads". *Reactive and Functional Polymers*. v. 50, pp. 81 – 190.
- NOGUEIROL, R. C. & ALLEONI, L. R. F., 2008, "Comparação de extratores em amostras de solo contaminado". In: *Fertbio, 2008*. Londrina, PR, 4p. (CD-Rom).
- NOLAN, A.L.; LOMBI, E. & McLAUGHLIN, M.J., 2003, " Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation?". *Australian Journal of Chemistry*, v. 56, pp. 77-91.
- NOWACK, B.; SCHULIN, R. & ROBINSON, B., 2006, "Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction". *Environmental Science & Technology*, Washington, 40 (17), pp. 5225-5232.
- OLIVEIRA, C.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B. & MAZUR, N., 2003, "Solubilidade de metais em solos tratados com lodo de esgoto enriquecido". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*. Viçosa, v.27, n.1, pp.171-181.
- PAIVA, H. N.; CARVALHO, J. G. & SIQUEIRA, J. O. , 2002, "Índice de translocação de nutrientes em mudas de cedro (*Cedrela fissilis* Vell.) e ipê roxo (*Tabebuia impetiginosa* Mart. Standl.) submetidas a doses crescentes de cádmio, níquel e chumbo". *Revista Árvore* , v.26, p. 467-473.

- PALMER, C. D. & FISH, W., 1991, "Physiochemical processes: inorganic contaminants". In: *EPA seminar publication. Site characterization for subsurface remediation*. Washington: p.179-192. (EPA/625/4-91/026/.1991).
- PANDEYA, S.B. & SING, A.K. & JHA, P., 1998, "Labile pool of cadmium in sludge-treated soils". *Plant and soil*, 203, pp.1-13.
- PAULA, M.B. de; CARVALHO, J.C.; NOGUEIRA, F.D. & MESQUITA, H.A., 1991, "Curva de resposta e avaliação de extratores para zinco disponível em solos hidromórficos e aluviais sob arroz inundado". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 15 (1), pp. 49-55.
- PEIJNENBURG, W.J.G.M.; POSTHUMA, L.; EIJSACKERS, H.J.P. & ALLEN, H.E., 1997, "A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 37, pp. 163-172.
- PERREIRA, B.F.F., 2005, *Potencial fitorremediador das culturas de feijão-de-porco, girassol e milho cultivadas em Latossolo Vermelho contaminado com chumbo*. Dissertação de Mestrado. Instituto Agronômico de Campinas –IAC. Campinas, SP, Brasil. 68pp.
- PETERS R. W. & SHEM L., 1995, "Treatment of soil contaminated with heavy metals". In: *Metal speciation and contamination of soil*, 358pp.
- PHILLIPS, I. R., 1999, "Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil". *Journal of Soil Contamination*, v., n.3, pp. 343-364.
- PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; SILVA, M.L.N.; OLIVEIRA, L.R. & LIMA, J.M., 2001, "Teor total e capacidade máxima de adsorção de chumbo em Latossolos brasileiros". *R. Bras. Ci. Solo.*, v. 25, pp. 279-288.
- PIERANGELI, M.A.; GUILHERME, L.R.G.; OLIVEIRA, L.R.; CURI, N. & SILVA, M.L.N., 2001, "Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção/dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros". *Pesq. Agropec. Bras.*, 36, pp. 1077-1084.
- QUINÁGLIA, G. A, 2001, *Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso*. Dissertação (Mestrado em Saúde Ambiental) – Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 164pp.

- RAIJ, B. van & BATAGLIA, O.C., 1991, "Análise química do solo para micronutrientes". In: FERREIRA, M.E. & CRUZ, C.P. da (Ed). *Micronutrientes na Agricultura*. Piracicaba, POTAFOS/CNPq, pp. 333-355.
- RASKIN, I.; KUMAR, P. B. A. DUSHENKOV, S. & SALT, D. E., 1994. Bioconcentration of heavy metal by plants. *Current Opininions in Biotechnology*, v. 5, p.p. 285-290.
- REICHARDT, K., 1985, *Processos de transferência no sistema solo-planta-atmosfera*. 4ª Ed. Campinas: Fundação Cargill, 466pp.
- Revista Química e Derivados, 2003, Vol.7, nº 417.
- RIBEIRO, T.H., AMARAL, S.G., RUBIO, J. & SMITH, R.W., 1998a," Sorption of oils onto dry aquatic plant biomass". In: *Fifth International Symposium of Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral Production*, Ankara-Tukey, Proceedings... Ankara-Tukey, pp. 432-427.
- RIBEIRO, T.H., WERMAN, A.M., CAPPONI, F.N., GALLINA, S.C & RUBIO, J., 1998b, "Tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos empregando a biomassa seca de *Salvinia* sp. In: *Simpósio Internacional Qualidade Ambiental – Gerenciamento de Resíduos e certificação Ambiental*. Porto Alegre. Anais...Porto Alegre-RS, pp. 19-25.
- RIBEIRO, A.C. & TUCUNANGO SARABIA, W.A., 1984, "Avaliação de extratores para zinco e boro disponíveis em latossolos do Triângulo Mineiro". *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 8 (1), 85-89.
- RODRIGUES, N.S., 1985, "Aguapé, uma alternativa no tratamento de esgotos". São Paulo: Pau-Brasil, v.5.
- ROMEIRO, S., 2005, *Potencial fitoextrator de ricinus Communis L., Helianthus Annus L. e Canavalia Ensiformes L. para o chumbo, em solução nutritiva*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical / Tecnologia da Produção Agrícola. Instituto Agronômico de Campinas – IAC. Campinas, SP, Brasil. 84pp.
- ROQUETE PINTO, C. L.; PALADINO, L. T. & TEOBALDO, J. M., 1998, "Utilization of water hyacinth for zinc removal and environmental monitoring of natural waters". In 6TH

Internatonal Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control. Águas de São Pedro, 1998. Proceedings. IAWQ, pp. 39 – 74.

ROQUETE PINTO, C.L.; OSTROWSKI, C.; CACONIA, A.J. & SILVA, S.M. da, 1986, “Utilização de plantas aquática “*eichhornia crassipes*” (aguapé) para controle da poluição e aproveitamento industrial”. *Uma tecnologia alternativa. Informativo INT*, Rio de Janeiro, v. 18, n. 37, p. 26-32, set/dez.

ROSS, S. M., 1994, “ Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils”. In: ROSS, S. M. (Ed.) *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*, New York: Wiley, pp. 63-152.

ROSSI, S.C., 2007, *Fisiologia de leguminosa com potencial fitoextrator para o metal pesado cádmio*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical – Tecnologia da Produção Agrícola. Instituto Agrônômico de Campinas – IAC. Campinas, SP, Brasil. 60pp.

ROY, W. R., 1991, *Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals*. Washigton, 110pp. (EPA/530-SW-87-006-F).

RUBIO, J. & TESSELE, F., 2000, “Removal of heavy metals ions by adsorptive particulate flotation”. *Minerals Engineering*, v.10, n. 7, pp. 671-679.

RUTHVEN, D. M., 1984, *Principles of adsorption and absorption process*. Ed. Jonh Wiley & Sons, New York.

SAEG. *Sistema para análises estatísticas*. Versão 9.1. Viçosa: Fundação Arthur Bernardes, 2007.

SANDERS, J. R.; ADAMS, T. M. & CHRISTENSEN, B. T., 1986, “Extractability and bioavailability of zinc, nickel, cadminum and copper in three Danish Soils sampled 5 years after application of sewage sludge”. *J. Sci. Food Agric.*, 37, pp.1155-1164.

SANTOS, G.C.G.; COSCIONE, A.R. & ABREU, C.A., 2007, “Avaliação do EDTA e do EDDS na solubilização de metais pesados em solos contaminados”. In: *XXXI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo*, Gramado-RS, 2007.

SANTOS, dos G.C.G., 2005, *Comportamento de B, Zn, Cu, Mn e Pb em solo contaminado sob cultivo de plantas e adição de fontes matéria orgânica como amenizantes do efeito tóxicos*.

Tese de Doutorado (Solos e Nutrição de Plantas). Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP, Brasil. 150pp.

SANTOS, H.G., 1986, *Solos intermediários entre Latossolo Vermelho-Amarelo e Podzólico Vermelho-Amarelo argila de atividade baixa*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, Brasil.

SAS INSTITUTE, 1999, (Cary, Estados Unidos). SAS system for windows, v.8. Cary 1999. 1 CD-ROM.

SCHNEIDER, I. A. H., 1995, *Biossorção de metais pesados com a biomassa de macrófitos aquáticos*. Tese de Doutorado - PPGEMM/UFRGS. Engenharia metalúrgica e dos materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS, Brasil. 141pp.

SCHNEIDER, I. A. H. & RUBIO, J., 1999, Sorption of heavy metal ions by the non living biomass of freshwater macrophytes. *Environmental Science & Technology*, v.33, 2213-2217.

SCHNOOR, J.L., 1997, Phytoremediation Iowa. GWRTAC- Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center. *Technology Evaluation Report* (TE-98-01), Oct.

SCHOWANEK, D.; FEIJTEL, T.C.J & PERKINS, C.M., 1997, "Biodegradation of [S,S], [R,R] and mixed stereo isomers of ethylene diamine disuccinic acid (EDDS), a transition metal chelator". *Chemosphere*, v. 34 (11), pp. 2375-2391.

SELLAMI, R.; GHARBI, F.; REJEB, S.; REJEB, M. N.; SCHWARTZ, C. & MOREL, J. L., 2003. Short-term phytoextraction of soil Cd with *Thlaspi caerulescens* and rape. In: International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, 7., Uppsala-Sweden: SLU Service, 2003. pp. 204-205.

SHACKELFORD, C. D. & DANIEL, D.E., 1991, Diffusion in saturated soil.I. Background. *Journal of Geotechnical Engineering*. ASCE. 117(3). P. 467-484.

- SHEN, Z.G.; LI, X.D.; WANG, C.C.; CHEN, H.M. & CHUA, H., 2002, "Lead phytoextraction from contaminated soil with high-biomass plant species". *Journal of environmental Quality*, v. 31, pp. 1893-1900.
- SHUMAN, L. M., 1998, "Effect of organic matter on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions". *Soil Science*, 16 , pp. 192-198.
- SILVA, M.L.S., 2006, *Avaliação do comportamento de elementos traços essenciais e não essenciais em solo contaminado sob cultivo de plantas*. Tese de Doutorado. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Universidade de São Paulo. Piracicaba, SP, Brasil. 112pp.
- SILVA, V.H.G., 2008, *Estudo comparativo de sorção de metais em materiais turfosos*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (COPPE-UFRJ). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 91pp.
- SLEJKO, F. L., 1985, *Adsorption technology: a step-by-step approach to process evaluation and application*. Marcel Dekker Inc., New York.
- SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. & MOTEKAITIS, R. J., 2001, NIST critically selected stability constants of metal complexes, Version 6.0; NIST, Gaithersburg, MD.
- SOARES, M. R.; CASAGRANDE, J. C. & MOUTA, E. R., 2009, "Effects of soil solution parameters on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils". *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 32 (*in press*).
- SOARES, M.R., 2004, *Coeficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo*. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, Brasil. 202pp.
- SOUSA, F. W, 2007, *Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó de casca de coco verde tratado*. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 132p.
- SPARKS, D. L., 1995, *Environmental soil chemistry*. San Diego, Academic Press, pp.23-51.

- SPOSITO, G., 1989, *The chemistry of soils*. New York: Oxford University Press, 277pp.
- SPOSITO, G., 1984, "The future of an illusion: Ion activities in soil solutions". *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, pp. 514-518.
- SPOSITO, G. & COVES, J., 1980. SOILCHEM: A computer program for the calculation of chemical speciation in soils. Riverside, Kearney Foundation of Soil Science, University of California.
- STUMM, W. & MORGAN, J. P., 1981, *Aquatic chemistry*. New York: John Wiley, 47pp.
- SUFFET, I.H. & McGUIRE, M.J., 1980, Activated carbon absorption of organics from aqueous phase- volume I – Ann Arbor Science – USA.
- SUN, B.; ZHAO, F.J.; LOMBI, E.; McGRATH, S.P., 2001, "Leaching of heavy metal from contaminated soils using EDTA. *Environmental Pollution*, v. 113, pp. 111-120.
- SWAINE, D.J. & MITCHELL, R.L., 1960, "Trace elements distributions in soil profile". *J. Soil Sci.*, 11, pp. 347-367.
- TANDY, S.; BOSSART, K.; MUELLER, R.; RITSCHEL, J.; HAUSER, L.; SCHULIN, R. & NOWACK, B., 2004, "Extraction of heavy metals from soils using biodegradable chelating agents". *Environmental Science and Technology*, 38, pp. 937-944.
- TASSI, E.; BARBAFIERI, M.; RIZZI, L. & PETRUZZELLI, G., 2003, "Phytoextraction of Pb and As by *Lupinus albus* and *Brassica juncea* in microcosm test. "In: *Workshop "Phytoremediation of toxic metals"*. Stockholm, Sweden, pp.2.
- TILLS, A. R. & ALLOWAY, B. J. 1983. The speciation of lead in soil solution from very polluted soils. *Environmental Technology Letters*, v.4, p.p. 529-534.
- TINER, R. W., 1999, *Wetland Indicators: A Guide to Wetland Identification, Delineation, Classification, and Mapping*. Boca Raton, Lewis Publishers, 392pp.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. *Anal. Chem.* 1979, 51, pp. 844-851.

- TOLEDO, M.C.M.; OLIVEIRA, S.M.B. & MELFI, A.J., 2000, "Intemperismo e formação do solo". In: TEXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R. & TAIOLI, F., eds. *Decifrando a terra*. São Paulo, Oficina de Textos, pp.139-166.
- URE, A. M., 1995, "Methods of analysis for heavy metals in soils". In: ALLOWAY, B. J. ed. *Heavy metals in soil*. 2 ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 58-102, 1995.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1992, Bath-Type Procedures for Estimating soil adsorption of chemicals – Method 530 – SW – 87 006F. Disponível em: URL <http://www.epa.gov>>[2008].
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1994. Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3051 – SW – 846, 1994. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3051.pdf>>[2008].
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1994. Microwave Assisted Acid digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils – Method 3050 – SW – 846, 1994a. Disponível em: URL <http://www.epa.gov/epaosver/hazwaste/test/3050a.pdf>>[2008].
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1992. Batch-Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Technical Resource Document, Environmental Protection Agency.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1990. Batch-Type procedures for estimating soil adsorption of chemicals. Constructed wetlands treatment of municipal wastewater. Washington, EPA – 625/R – 99/010.
- USEPA – United States Environmental Protection Agency, 1990. Constructed wetlands treatment of municipal wastewater. Washington, EPA – 625/R-99/010.
- VANGROSVELD, J & RUTTENS, A., 1999, "In situ reclamation techniques for heavy metal contaminated soils. In: SIQUEIRA, J.O.; MOREIRA, F.M.S.; LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; FURTINI NETO, A.E.; FAQUIN, V.; CARVALHO, J.G. (Ed.) *Interrelação fertilidade, biologia do solo e nutrição de plantas*. Lavras; Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, DCS; UFLA, pp. 389 - 404.

- VANGRONSVELD, J. & CUNNINGHAM, S.D., 1999, *Metal-Contaminated soils*. Germany: Springer-Verlag. 265pp
- VÁSQUEZ, T. G. P., 2005, *Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por biossorção e bioflotação com Rhodococcus opacus*. Dissertação de Mestrado – Pontifícia Universidade Católica (PUC), Rio de Janeiro, RJ, 109pp.
- VÁZQUES, E. V.; CANCELA, R. C; CASTRO, M. M. T.; GONZÁLEZ, A. P. & AGREU, C. A., 2005, “Trace elements extracted by DTPA and Mehlich-3 from agricultural soils with and without compost additions. In: *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v.36, pp.717-727.
- VASSIL, A.D.; KAPULNIK, Y.; RASKIN, I. & SALT, D.E., 1998, “The role of EDTA in lead transport and accumulation by Indian mustard”. *Plant Physiology*, v. 117, n.2, pp. 447-453.
- VIEIRA, S. & HOFFMANN, R., 1989, *Estatística experimental*. Ed. Atlas, São Paulo. 179pp.
- VIRO, P.J., 1955, “Use of ethylenediamine tetraacetic acid in soil analysis”. I Experimental. *Soil Sci.*, Baltimore, 79, pp. 459-465.
- VOLESKY, B., 2003, “Biosorption process simulation tools”. *Hydrometallurgy*, v. 71, pp.179-190.
- VYMAZAL, J., 1998, “Types of constructed wetlands for wastewater treatment”. In: *6th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*. Águas de São Pedro. Proceedings IAWQ, pp. 150 – 166.
- WEAR, J.I. & SOMMER, A.L., 1947, “Acid-extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: e method of analysis”. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Madison, 12, pp. 143-144.
- WEBER, W. J., 1972, *Physiochemical processes for water quality control*. New York: Wiley Inc., 640pp.
- WENZEL, W.W.; REINHARD, U.; SOMMER, P. & SACCO, P., 2003, “Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments”. *Plant and Soil*, v.249, pp.83-96.

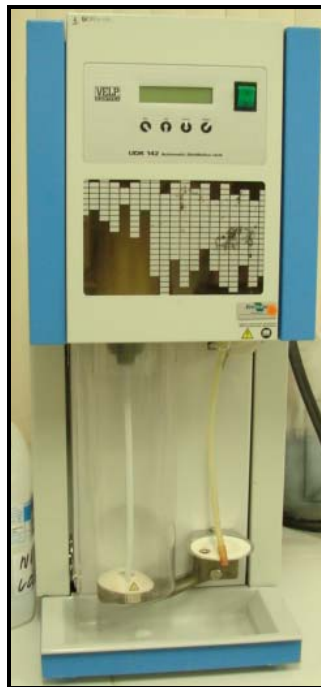
- WHITBREAD-ABRUTAT, P.H., 1997, "The potential of some soil amendments to improve tree growth on metalliferous mine wastes". *Plant and Soil*. Dordrecht, v. 192, n. 2, pp.199-217.
- WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYCZEPIR, A. P. Mouse-ear of pecan: I. Symptomatology and occurrence. *HortScience*, v. 39, n. 1, pp. 87-94.
- WOOD, B. W.; REILLY, C. C.; NYCZEPIR, A. P. Mouse-ear of pecan: II. Influence of nutrient applications. *HortScience*, v. 39, n. 1, pp. 95-100.
- WU, L. H.; LUO, Y.M.; XING, X.R. & CHRISTIE, P., 2004, "EDTA-enhanced phytoremediation of heavy-metal contaminated soil with Indian mustard and associated potential leaching risk in agriculture". *Ecosystems and Environment*, v. 102, pp. 307-318.
- WU, Q.; HENDERSHOT, W.H.; MARSHALL, W.D. & GE, Y., 2000, "Speciation of cadmium, copper, lead and zinc in contaminated soils". *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 3, n. 9 and 10, pp. 1129-1144.
- YONG, R. N.; MOHAMED, A. M. O. & WARKENTIN, B. P., 1992, "Principles of contaminant transport in soils". Elsevier. 342pp.
- YU, T. R., 1997, *Chemistry of variable charge soils*. New York: Oxford University Press, 505pp.
- ZEITOUNI, C.F., 2003, *Eficiência de espécies vegetais como fitoextratoras de cádmio, chumbo, cobre, níquel e zinco de um Latossolo Vermelho Amarelo Distrófico*. Dissertação de Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical / Gestão de Recursos Agroambientais. Instituto Agrônomo de Campinas – IAC. Campinas, SP, Brasil. 91pp.
- ZHANG, X.P.; DENG, W. & YANG, X.M., 2002, "The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation". In: Xizang (Tibet), China. *Journal of Asian Sciences*. v. 21, pp. 167-174.

APÊNDICE 1

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS



**Figura A.1.1: Fotografia do Fotômetro de Chama utilizado para a determinações iônicas.
Fonte: TAVARES (2009).**



**Figura A.1.2: Fotografia do Destilador utilizado na análise de determinação do teor de N.
Fonte: TAVARES (2009).**

Tabela A.1.1: Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo.

Substância	Solo (mg.kg ⁻¹ de peso seco) ¹					Água Subterrânea (µ.L ⁻¹) Intervenção
	Referência De Qualidade	Prevenção	Agrícola APMáx	Residencial	Industrial	
Inorgânicos						
Alumínio	-	-	-	-	-	200
Antimônio	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	3,5	15	35	55	150	10
Bário	75	150	300	500	750	700
Boro	-	-	-	-	-	500
Cádmio	<0,5	1,3	3	8	20	5
Chumbo	17	72	180	300	900	10
Cobalto	13	25	35	65	90	5
Cobre	35	60	200	400	600	2.000
Cromo	40	75	150	300	400	50
Ferro	-	-	-	-	-	300
Manganês	-	-	-	-	-	400
Mercurio	0,05	0,5	12	36	70	1
Molibdênio	<4	30	50	100	120	70
Níquel	13	30	70	100	130	20
Nitrato	-	-	-	-	-	10.000
Prata	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	0,25	5	-	-	-	10
Vanádio	60275	-	-	-	-	-
Zinco	60	300	450	1000	2000	5.000

Fonte: Adaptado de CETESB (2005).

¹ Procedimentos analíticos devem seguir SW-846, com metodologias de extração de inorgânicos 3050b ou 3051 ou procedimento equivalente.

APÊNDICE 2

CAPÍTULO 4: AVALIAÇÃO DE DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS CONTAMINADOS PROVENIENTES DE ATIVIDADES DE GALVANOPLASTIA

Tabela A.2.1: . Teores de metais pesados biodisponíveis nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

TEORES BIODISPONÍVEIS					
Metais	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
DTPA (mg.kg⁻¹)					
Cu	0,97 Ca	0,19 Aa	0,65 Ba	0,09 Ba	0,21 Aa
Mn	5,29 Ca	1,03 Cbc	4,29 BCab	0,82 Cc	1,15 Cbc
Zn	2,82 Ba	0,23 Bc	1,66 Bb	0,14 Bc	0,34 Bc
Cr	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Co	0,21 Bab	0,43 Ba	0,16 BCab	0,07 Cb	0,05 Bb
Ni	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.	< L.D.
Cd	0,03 Bb	0,03 Bb	0,04 Ab	0,04 Ab	0,06 Aa
Pb	4,39 Ba	3,08 Bbc	3,42 Ab	2,93 Bc	3,06 Abc
MEHLICH-1 (mg.kg⁻¹)					
Cu	62,73 Ba	1,53 Ac	5,51 Ab	5,24 Ab	1,03 Ac
Mn	19,76 Bc	20,03 Bc	30,66 Ba	24,86 Bb	12,73 Bc
Zn	11,23 Ba	3,36 Ad	4,73 Ac	8,54 Ab	4,15 Acd
Cr	0,68 Aa	0,26 Ab	0,14 Ac	0,26 Bb	0,27 Ab
Co	0,43 Bbc	0,39 Bc	0,68 Bab	0,77 Ba	0,67 Aab
Ni	2,74 Aa	0,17 Bd	0,46 Ac	1,31 Bb	1,25 Bb
Cd	0,07 Aa	0,06 Aab	0,03 Ac	0,05 Aab	0,05 Aab
Pb	4,53 Ba	1,83 Cb	1,35 Bc	1,51 Cbc	1,16 Cc
MEHLICH-3 (mg.kg⁻¹)					
Cu	65,70 Aa	1,79 Acd	5,00 Abc	5,42 Ab	1,26 Ad
Mn	28,63 Ab	24,63 Ac	34,76 Aa	36,90 Aa	23,13 Ac
Zn	12,36 Aa	3,85 Ad	4,90 Ac	8,57 Ab	3,64 Ac
Cr	0,56 Ba	0,14 Bc	0,16 Ac	0,36 Ab	0,09 Bc
Co	0,72 Ac	0,69 Ac	1,02 Ab	1,43 Aa	0,24 Bd
Ni	2,25 Ab	2,11 Aa	0,66 Ac	1,67 Ab	2,23 Aa
Cd	0,08 Aa	0,04 Bb	0,03 Ab	0,05 Ab	0,05 Ab
Pb	12,60 Aa	4,57 Ab	3,14 Ad	3,79 Ac	1,62 Be

Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre os pontos e os extratores, respectivamente, pelo teste de Tukey com 95 % de probabilidade.

Tabela A.2.2: Teores pseudo-totais de metais pesados nos 5 pontos representativos dos maiores hot-spots do site contaminado.

TEORES PSEUDO-TOTAIS					
Metais	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5
ÁGUA RÉGIA (mg.kg⁻¹)					
Cu	136,66 Aa	11,80 Ab	21,26 Ab	19,40 Ab	6,73 Ab
Mn	163,33 BCa	129,33 Ac	259,66 Aa	192,33 Ab	156,00 Ab
Zn	67,93 Aa	42,86 Aa	52,96 Aa	56,80 Aa	43,33 Aa
Cr	32,36 Aa	36,26 Aa	29,20 Aa	25,23 ABa	32,80 Aa
Co	6,59 Abc	5,53 Ac	8,05 Aa	7,26 ABa	6,24 Abc
Ni	24,23 Ba	22,46 Ab	24,25 Aa	16,18 Ba	25,06 Ba
Cd	2,61 Ab	3,08 Aa	2,70 ABa	2,15 Ac	2,90 ABa
Pb	26,56 Ba	15,70 Cb	14,26 Bb	14,20 Ab	9,89 Bc
EPA 3051 (mg.kg⁻¹)					
Cu	110,66 Ba	11,37 Ab	16,76 Ab	19,03 Ab	7,57 Ab
Mn	98,76 Cb	78,63 Bb	151,00 Ba	114,33 Bab	84,30 Bb
Zn	56,63 Aa	25,86 Aa	38,66 Aa	49,56 Aa	55,60 Aa
Cr	24,33 Aa	25,50 Aa	20,70 Aa	56,73 Aa	24,83 Aa
Co	3,63 Bab	2,56 Bbc	4,74 Ba	4,65 Ba	1,40 Cc
Ni	45,43 Aab	48,46 ABa	32,96 Ab	57,63 Aa	52,36 ABa
Cd	1,39 Bab	1,68 Ba	1,53 Bab	1,15 Cb	1,64 Ba
Pb	29,76 Ba	19,93 Bb	15,23 Bc	16,46 Abc	18,06 Abc
EPA 3051 MODIFICADO (mg.kg⁻¹)					
Cu	145,00 Aa	16,83 Ab	29,40 Ab	18,70 Ab	10,06 Ab
Mn	129,00 Bb	108,66 ABb	197,33 Aa	132,66 Bb	103,10 Bb
Zn	68,83 Aa	40,13 Aab	49,80 Aab	45,26 Aab	32,76 Ab
Cr	29,00 Aa	34,10 Aa	29,40 Aa	20,50 Ba	26,40 Aa
Co	3,39 Bc	4,93 Ab	7,25 Aa	5,35 Bb	3,52 Bc
Ni	15,36 Ba	12,66 Ba	17,60 Aa	8,13 Ba	8,70 Ba
Cd	2,38 Ab	3,28 Aa	2,77 Ab	1,73 Bc	2,68 Ab
Pb	34,20 Aa	26,33 Ab	20,20 Ac	17,53 Ac	16,73 Ac

Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre os pontos e os extratores, respectivamente, pelo teste de Tukey com 95 % de probabilidade.

Tabela A.2.3: Teores de metais pesados biodisponíveis nos horizontes Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.

TEORES BIODISPONÍVEIS						
Metais	Aterro I 0-60 (cm)	Aterro II 130 ⁺ (cm)	0-10 cm)	10-50 (cm)	50-130 (cm)	130-170 ⁺ (cm)
DTPA (mg.kg⁻¹)						
Cu	1,00 Ca	<L.D.	1,00 Aa	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Mn	5,00 Ca	1,00 Bb	4,00 Aa	1,00 Ab	1,00 Bb	3,00 Aab
Zn	3,00 Ca	<L.D.	2,00 Ab	<L.D.	<L.D.	1,00 Ac
Cr	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Ni	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Cd	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Pb	4,33 Ba	<L.D.	3,00 Ab	<L.D.	<L.D.	<L.D.
MEHLICH-1 (mg.kg⁻¹)						
Cu	2,00 Ba	1,00 Ab	0,00 Bd	0,00 Ad	0,33 ABcd	0,66 Abc
Mn	25,00 Ba	7,33 Ab	5,00 Abc	2,00 Ad	3,00 Aab	3,00 Aab
Zn	6,00 Ba	1,00 Ac	2,00 Ab	0,33 Bd	1,00 Ac	1,00 Ac
Cr	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Ni	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Cd	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Pb	3,00 Ca	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
MEHLICH-3 (mg.kg⁻¹)						
Cu	3,00 Aa	1,00 Ab	1,00 Ab	0,00 Ac	0,66 ABb	1,00 Ab
Mn	32,00 Aa	9,00 Ab	5,00 Ac	2,00 Ad	3,33 Ad	4,00 Ad
Zn	6,33 Aa	1,00 Ac	2,00 Ab	1,00 Ac	1,00 Ac	1,00 Ac
Cr	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Co	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Ni	1,00 Ab	<L.D.	1,66 Aa	0,66 Ab	0,66 Ab	<L.D.
Cd	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Pb	7,33 Aa	<L.D.	2,66 Aa	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre os horizontes e os extratores, respectivamente, pelo teste de Tukey com 95 % de probabilidade.

Tabela A.2.4: Teores pseudo-totais de metais pesados nos horizontes Gleissolo Tiomórfico Órtico Solódico.

TEORES PSEUDO-TOTAIS						
Metais	Aterro I 0-60 (cm)	Aterro II 130 ⁺ (cm)	0-10 cm)	10-50 (cm)	50-130 (cm)	130-170 ⁺ (cm)
ÁGUA RÉGIA (mg.kg⁻¹)						
Cu	10,33 Ba	6,66 Aa	8,33 ABa	<L.D.	0,66 Bcd	4,00 Ab
Mn	211,0 Aa	86,00 Ab	70,66 Ab	77,66 Ab	91,33 Ab	83,66 Ab
Zn	55,33 Aa	34,00 Ac	41,66 Ab	47,00 Ab	43,33 Ab	23,00 Ad
Cr	36,33 Ab	47,66 Aa	43,66 Aab	52,66 Aa	47,66 Aa	22,00 Ac
Co	2,66 Aa	<L.D.	5,00 Aa	2,66 Aab	2,66 Aa	1,33 Aa
Ni	7,33 Ba	10,33 Ba	10,33 Ba	2,00 Ba	10,00 Ba	<L.D.
Cd	1,66 Bcd	3,66 Aa	1,33 Acd	4,33 Aa	3,00 Aab	<L.D.
Pb	10,60 Ca	3,66 Ca	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
EPA 3051 (mg.kg⁻¹)						
Cu	8,33 Ba	7,66 Aa	6,66 Ba	2,00 ABb	2,00 Abb	2,00 Ab
Mn	117,00 Ba	53,66 Bb	20,66 Bc	18,00 Bc	21,33 Bc	18,33 Bc
Zn	32,33 Ca	18,66 Cb	18,66 Cb	20,66 Cb	17,66 Cb	10,00 Bc
Cr	20,33 Bbc	37,66 Ca	22,33 Bb	26,00 Bb	21,66 Bb	11,33 Bc
Co	1,00 Aa	<L.D.	0,66 Aa	<L.D.	<L.D.	0,66 Aa
Ni	31,66 Ab	58,00 Aa	64,33 Aa	27,66 Ab	44,33 Aab	6,33 Ac
Cd	0,66 Ca	2,00 Aa	<L.D.	2,00 Ba	1,33 Aa	<L.D.
Pb	17,33 Ba	17,00 Ba	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
EPA 3051 MODIFICADO (mg.kg⁻¹)						
Cu	15,00 Aa	9,66 Ab	11,00 Ab	4,00 Ac	5,00 Ac	5,00 Ac
Mn	142,66 Aa	61,33 Bb	32,33 Bc	35,33 Bbc	37,33 Bbc	30,00 Bc
Zn	45,00 Ba	25,33 Bc	33,66 Bb	39,66 Bab	36,00 Bb	19,66 Ac
Cr	27,66 ABcd	51,00 Ba	35,33 Abc	46,00 Aab	39,00 Ab	19,00 ABd
Co	4,33 Aa	2,33 Aa	1,33 Aa	5,00 Aa	2,66 Aa	1,00 Aa
Ni	6,66 Ba	14,00 ABa	13,00 ABa	11,33 Ba	8,66 Ba	<L.D.
Cd	4,00 Aa	3,33 Aa	1,33 Abc	5,00 Aa	3,00 Aab	<L.D.
Pb	33,00 Aa	23,33 Ab	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.

Letras minúsculas iguais na mesma linha e letras maiúsculas iguais na mesma coluna indicam que não há diferença entre os horizontes e os extratores, respectivamente, pelo teste de Tukey com 95 % de probabilidade.

APÊNDICE 3

CAPÍTULO 6: FITORREMEDIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLO INDUZIDO POR AGENTE QUELANTE UTILIZANDO O CAPIM VETIVER [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Tabela A.3.1: Descrição pedológica do LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO (SANTOS, 1986).

Perfil – Rio 6

Data – 17.3.84

CLASSIFICAÇÃO – LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO DISTRÓFICO ARGISSÓLICO, A moderado, textura muito argilosa, fase floresta tropical subperenifólia relevo forte ondulado.

LOCALIZAÇÃO, MUNICÍPIO, ESTADO E COORDENADAS – A 600 metros do entroncamento Pinheiral-Piraí, na altura do km 242 da via Dutra, lado direito da estrada. Barra do piraí, RJ. 22°36'S. e 43°57'W. Gr.

SITUAÇÃO, DECLIVE E COBERTURA VEGETAL SOBRE O PERFIL – Perfil descrito e coletado em trincheira situada em terço superior de encosta, com 30 a 35% de declive e sob vegetação de capim-sapé.

ALTITUDE – 500 metros.

LITOLOGIA - Gnaisses bandeados ou laminados.

FORMAÇÃO GEOLÓGICA – Complexo Embu.

CRONOLOGIA – Pré-Cambriano Médio e Superior.

MATERIAL ORIGINÁRIO – produtos da decomposição de migmatitos e rochas afins.

PEDREGOSIDADE – Não pedregoso.

ROCHOSIDADE – Não rochoso.

RELEVO LOCAL – Forte ondulado.

RELEVO REGIONAL – Forte ondulado.

EROSÃO – laminar moderada.

DRENAGEM – Bem drenado.

VEGETAÇÃO PRIMÁRIA – Floresta tropical subperenifólia.

USO ATUAL – Não constatado

CLIMA – Cwa.

DESCRITO E COLETADO POR: H..G dos Santos, E.P. Mothei, b. Calderano Filho, E.S. Mendonça, P.F.B. Kronka e P.A.L. Donda.

DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA

Aep – 0-13 cm, bruno-acinzentado muito escuro (10YR 3/4 úmido), bruno - escuro (10YR 3, 5/3, úmido amassado), bruno-acinzentado- escuro (10YR 4/2, seco) e bruno (10YR 5/3, seco destorroado); muito argiloso, moderada muito pequena e média granular; ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso, transição plana e clara.

AB - 13-23 cm, bruno-escuro (7,5YR 4/5, úmido), bruno-forte (7,5YR 4/6, úmido amassado), bruno (7,5YR 5/4, seco) e bruno-forte (7,5YR 5/5, seco destorroado); muito argiloso, fraca a moderada, pequena e média granular e fraca muito pequena a média blocos e subangulares, ligeiramente duro, friável, plástico e pegajoso, transição plana e gradual.

BA	23-38 cm, vermelho-amarelado (5YR 5/7); muito argiloso, fraca a moderada pequena a média blocos subangulares e angulares, cerosidade comum a fraca, muito duro, friável, plástico e pegajoso, transição plana e difusa.
Bw1 -	38-85 cm, bruno-forte (6,5 YR 5/8); muito argiloso; fraca pequena a média blocos subangulares e angulares; cerosidade pouca e fraca; muito duro, friável, plástico e pegajoso; transição plana e gradual.
Bw2 -	85-130 cm, bruno-forte (7,5YR 5,5/6); muito argiloso; fraca a moderada pequena a média blocos subangulares; cerosidade pouca e fraca: duro, friável, plástica e pegajoso, transição plana e difusa.
Bw3 -	130-170 cm, bruno-forte (7,5YR 5/3), muito argiloso; aspecto de maciça que se desfaz em fraca a moderada pequena a média blocos subangulares; cerosidade pouca e fraca, duro, friável, plástico e pegajos; transição plana e gradual.
Bw4 -	170-210 cm, vermelho-amarelado (5YR 5/8); muito argiloso, maciça que se desfaz em fraca pequena a média blocos subangulares e angular, cerosidade pouca e fraca, duro, friável, plástico e pegajoso; transição plana e difusa.
Bw5 -	210-260 cm, vermelho-amarelado (5YR 5/7); muito argiloso; maciça que se desfaz em fraca muito pequena a média blocos subangulares e moderada muito pequena granular; cerosidade pouca e fraca, duro, friável a firme, plástico e pegajoso.
BC1 -	250-330 cm, vermelho (3,5YR 4/8); argila, duro, friável a firme, plástico e pegajoso.
BC2 -	330-370 cm ⁺ , vermelho (2,5YR 4/6); argila, duro friável a firme, plástico e pegajoso.

RAÍZES - Abundamentos em Aep, muitas em AB, comuns em BA e Bw1, poucas em Bw2 e raras em Bw3, Bw4 e Bw5.

OBSERVAÇÕES - Muitos poros pequenos, pequenos e médios ao longo do perfil médios ao longo do perfil.
Intensa atividade biológica ao longo do perfil.
Usou-se o trado a partir de 220 cm de profundidade para a coleta da parte do horizonte Bw5 e dos horizontes BC1 e BC2.
Mosqueado raro foi observado.

Tabela A.3.2: Valores de pH determinados no Latossolo Amarelo após a sua contaminação por metais pesados e após a aplicação do quelante EDTA.

Tratamento	Níveis	Níveis de contaminação (mg.kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	
			Após Contaminação	Após Aplicação do EDTA
Cd ²⁺	N0	0	5,1	5,3
Cd ²⁺	N1	5	5,2	5,4
Cd ²⁺	N2	10	5,2	5,4
Cd ²⁺	N3	20	5,2	5,5
Cd ²⁺	N4	40	5,1	5,4
Ni ²⁺	N0	0	5,2	5,3
Ni ²⁺	N1	35	5,1	5
Ni ²⁺	N2	70	4,9	5
Ni ²⁺	N3	140	4,7	4,9
Ni ²⁺	N4	280	4,5	4,5
Zn ²⁺	N0	0	5,1	5,4
Zn ²⁺	N1	500	4,6	4,6
Zn ²⁺	N2	1000	4,5	4,5
Zn ²⁺	N3	2000	4,5	4,5
Zn ²⁺	N4	4000	4,6	4,5
Pb ²⁺	N0	0	5,2	5,4
Pb ²⁺	N1	200	4,8	5,1
Pb ²⁺	N2	400	4,8	4,8
Pb ²⁺	N3	800	4,5	4,8
Pb ²⁺	N4	1600	4,5	4,5
MIX (Cd ²⁺ + Pb ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺)	N0	(0+0+0+0)	5,2	5,5
MIX (Cd ²⁺ + Pb ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺)	N1	(5+35+500+200)	4,6	4,5
MIX (Cd ²⁺ + Pb ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺)	N2	(10+70+1000+400)	4,4	4,4
MIX (Cd ²⁺ + Pb ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺)	N3	(20+140+2000+800)	4,4	4,4
MIX (Cd ²⁺ + Pb ²⁺ + Ni ²⁺ + Zn ²⁺)	N4	(40+280+4000+1600)	4,3	4,3

Tabela A.3.3: Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Cd²⁺, aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Tratamento	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmolc/kg								Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	C N	CE (mS/cm)
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor									
							S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T						
Cd-N0	4,7	4,9	1,4	2,0	0,1	0,1	3,6	0,1	4,8	8,5	42,4	4,0	14,4	1,1	12,7	2,2
Cd-N0-EDTA	4,5	4,8	1,5	2,2	0,1	0,3	4,1	0,1	5,1	9,3	44,1	5,0	15,0	1,2	12,7	2,4
Cd-N1	4,8	5,0	1,5	2,1	0,1	0,2	3,9	0,0	4,6	8,5	45,9	5,0	15,0	1,3	11,7	2,3
Cd-N1- EDTA	4,6	4,8	1,4	2,1	0,1	0,3	3,9	0,1	5,1	9,1	42,9	5,0	16,8	1,4	12,0	B2,3
Cd-N2	5,0	5,1	1,5	2,1	0,1	0,1	3,8	0,0	4,8	8,6	44,2	4,0	15,0	1,2	12,0	2,3
Cd-N2-EDTA	4,7	4,9	1,4	2,1	0,1	0,3	3,9	0,1	5,7	9,7	40,2	4,7	17,4	1,3	13,0	2,3
Cd-N3	4,9	5,2	1,2	1,9	0,1	0,1	3,3	0,0	4,4	7,7	42,9	4,0	13,0	1,2	11,3	2,3
Cd-N3-EDTA	4,7	4,9	1,5	2,2	0,1	0,3	4,1	0,1	5,2	9,4	43,6	4,7	15,4	1,2	12,3	3,0
Cd-N4	5,0	5,2	1,4	1,9	0,1	0,1	3,5	0,0	4,3	7,8	44,9	4,0	15,4	1,3	11,7	2,4
Cd-N4-EDTA	4,8	4,9	1,4	2,2	0,2	0,3	4,1	0,1	5,2	9,4	43,6	4,7	16,1	1,3	12,0	2,9

Tabela A.3.4: Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Ni²⁺, aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Tratamento	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmolc/kg								Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	C N	CE (mS/cm)
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor									
							S	Al ³⁺	H ⁺	Valor T						
Ni-N0	4,9	5,1	1,4	2,0	0,1	0,1	3,6	0,1	4,2	7,9	45,6	4,0	14,3	1,3	11	2,7
Ni-N1-EDTA	4,6	4,7	1,4	2,3	0,2	0,3	4,2	0,1	5,5	9,8	42,9	4,0	15,0	1,2	12	3,0
Ni-N2-	4,6	4,8	1,5	2,3	0,1	0,1	4	0,1	5,2	9,3	43,0	4,0	17,2	1,4	12	2,5
Ni-N2-EDTA	4,5	4,7	1,3	1,9	0,1	0,2	3,5	0,1	5,0	8,6	40,7	4,0	16,0	1,3	12	2,5
Ni-N3	4,8	5,1	1,5	2,1	0,1	0,2	3,9	0,0	4,7	8,6	45,3	4,0	15,3	1,3	12	2,6
Ni-N3-EDTA	4,6	4,9	1,5	2,0	0,1	0,2	3,8	0,1	4,7	8,6	44,2	4,0	17,8	1,4	13	2,6
Ni-N4	5,2	5,4	1,4	1,9	0,1	0,1	3,5	0,0	3,6	7,1	49,3	4,0	16,7	1,2	14	2,5
Ni-N4-EDTA	4,7	4,9	1,5	2,3	0,1	0,3	4,2	0,1	4,6	8,9	47,2	4,0	15,2	1,2	13	2,7
Ni-N5	5,3	5,5	1,3	1,8	0,1	0,1	3,3	0,0	3,5	6,8	48,5	5,0	14,3	1,1	13	2,4
Ni-N5-EDTA	5,0	5,2	1,3	2,1	0,2	0,3	3,9	0,0	4,0	7,9	49,4	4,0	14,2	1,1	13	2,7

Tabela A.3.5: Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Pb²⁺, aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Tratamento	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmolc/kg								Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	C N	CE (mS/cm)
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor			Valor T						
							S	Al ³⁺	H ⁺							
Pb-N0	5,1	5,2	1,3	2,0	0,1	0,1	3,5	0,0	4,1	10,3	33,6	16,1	16,1	1,1	14,0	2,2
Pb-N1-EDTA	4,8	5,1	1,4	1,7	0,1	0,2	3,2	0,1	4,6	10,3	31,0	16,6	16,6	1,1	14,3	2,1
Pb-N2	4,8	5,1	1,3	1,9	0,1	0,1	3,3	0,1	4,3	9,8	33,8	19,0	19,0	1,3	15,0	2,3
Pb-N2-EDTA	4,8	5,1	1,3	2,2	0,1	0,2	3,6	0,1	4,5	10,1	36,0	17,7	17,7	1,3	14,0	2,5
Pb-N3	5,0	5,3	1,2	2,0	0,1	0,1	3,3	0,0	3,9	10,0	32,5	15,3	15,3	1,1	14,0	2,1
Pb-N3-EDTA	5,0	5,2	1,3	1,9	0,1	0,3	3,3	0,0	3,8	10,2	32,0	15,5	15,5	1,2	13,0	2,6
Pb-N4	5,2	5,6	1,3	2,0	0,1	0,1	3,3	0,0	3,2	5,3	62,8	14,9	14,9	1,1	13,3	2,4
Pb-N4-EDTA	5,1	5,4	1,3	2,1	0,1	0,3	3,5	0,0	4,2	5,6	61,8	17,5	17,5	1,3	13,7	2,5
Pb-N5	5,5	5,7	1,1	2,4	0,1	0,1	3,7	0,0	3,2	5,7	63,5	15,8	15,8	1,2	13,0	2,6
Pb-N5-EDTA	5,4	5,6	1,4	2,3	0,1	0,3	3,8	0,0	3,9	6,3	60,6	17,5	17,5	1,4	13,0	2,8

Tabela A.3.6: Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com Zn²⁺, aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Tratamento	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmolc/kg								Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	C N	CE (mS/cm)
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor			Valor T						
							S	Al ³⁺	H ⁺							
Zn-N0-D1	5,3	5,4	1,3	2,1	0,2	0,1	3,7	0,0	4,0	3,7	48,3	3,7	17,4	1,4	12,3	2,5
Zn-N1-D2	4,6	4,9	1,3	1,9	0,1	0,2	3,5	0,1	4,6	3,5	42,5	3,0	14,9	1,1	13,0	2,4
Zn-N2-D1	5,0	5,2	1,5	2,4	0,1	0,1	4,1	0,0	4,5	4,1	47,7	3,3	17,1	1,4	12,3	2,7
Zn-N2-D2	5,2	5,3	1,3	2,1	0,1	0,2	3,7	0,0	4,1	3,7	47,6	3,3	17,3	1,4	12,7	2,6
Zn-N3-D1	5,3	5,5	1,5	2,3	0,1	0,1	4	0,0	3,9	4	50,4	3,3	18,0	1,5	12,3	3,4
Zn-N3-D2	5,5	5,6	1,3	2,4	0,1	0,2	4	0,0	3,2	4	55,3	3,3	15,2	1,3	11,3	3,0
Zn-N4-D1	5,3	5,5	1,2	3,7	0,2	0,1	5,2	0,0	4,3	5,2	54,7	3,7	16,4	1,4	11,3	4,3
Zn-N4-D2	5,4	5,6	1,2	3,4	0,2	0,2	5	0,0	3,7	5	57,5	3,7	15,7	1,4	11,0	3,8
Zn-N5-D1	5,0	5,3	1,3	6,1	0,2	0,1	7,7	0,0	4,4	7,7	63,5	3,0	13,8	1,3	10,7	5,6
Zn-N5-D2	5,0	5,2	1,0	5,3	0,2	0,2	6,7	0,0	4,3	6,7	60,7	3,0	12,4	1,1	11,0	4,3

Tabela A.3.7: Propriedades químicas do Latossolo Amarelo após a contaminação com o MIX (Cd²⁺ + Pb²⁺ + Ni²⁺ + Zn²⁺), aplicação do quelante EDTA e cultivo da espécie de capim vetiver [*Vetiveria zizanioides* (L.)].

Tratamento	pH (1:2,5)		Complexo sortivo cmolc/kg								Valor V (%)	P (mg.kg ⁻¹)	C (g.kg ⁻¹)	N (g.kg ⁻¹)	C N	CE (mS/cm)
	Água	KCl 1N	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Valor			Valor T						
							S	Al ³⁺	H ⁺							
MIX-N0	4,7	5,0	1,4	2,1	0,1	0,1	3,7	0,1	4,6	8,4	44,2	2,7	17,2	1,2	14,3	2,6
MIX-N1-EDTA	4,6	4,8	1,4	1,8	0,1	0,2	3,5	0,1	4,7	8,3	42,0	2,7	17,7	1,2	15,3	2,3
MIX-N2	5,2	5,5	1,4	2,1	0,1	0,1	3,7	0,0	3,6	7,3	50,5	2,3	16,0	1,2	13,3	2,8
MIX-N2-EDTA	5,4	5,5	1,3	1,9	0,1	0,2	3,5	0,0	3,8	7,3	47,9	2,0	16,2	1,3	12,7	2,4
MIX-N3	5,4	5,5	1,5	2,6	0,2	0,1	4,4	0,0	3,5	7,9	55,5	2,7	17,8	1,4	12,7	3,4
MIX-N3-EDTA	5,4	5,5	1,5	2,6	0,2	0,1	4,4	0,0	3,5	7,9	55,5	2,7	17,8	1,4	12,7	3,4
MIX-N4	5,4	5,6	1,4	3,5	0,2	0,1	5,2	0,0	3,6	8,8	58,9	3,0	17,8	1,5	11,3	4,7
MIX-N4-EDTA	5,4	5,6	1,3	3,0	0,2	0,2	4,7	0,0	3,9	8,6	54,7	3,0	19,0	1,7	11,3	4,2
MIX-N5	4,9	5,1	1,0	6,1	0,2	0,1	7,4	0,1	5,2	12,7	58,4	2,3	16,7	1,3	13,0	5,7
MIX-N5-EDTA	5,1	5,4	0,9	3,9	0,2	0,2	5,2	0,0	4,3	9,5	54,7	2,3	13,0	1,2	11,0	5,9

Tabela A.3.8: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Cd nas doses com e sem EDTA.

EDTA	Cd	MIX	Cd	MIX	Cd	MIX	Cd	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca ^{**}		Mg ^{**}		Al ^{n.s.}	
(g)	(g)		(mg)					
0	13,65 Aa	10,27 Bb	27,21 Aa	30,61 Ab	30,80 Aa	30,91 Ab	2,55 Ba	5,12 Aa
0,5	13,80 Aa	11,37 Ba	28,27 Ba	40,14 Aa	28,10 Bb	37,90 Aa	2,40 Ba	4,78 Aa
CV %	9,26		17,20		10,93		28,17	
	Cu ^{n.s.}		Fe ^{n.s.}		Mn ^{n.s.}		Cr ^{n.s.}	
	(mg)							
0	0,03 Aa	0,03 Aa	1,70 Ba	2,65 Ab	1,14 Ab	0,81 Bb	0,07 Bb	0,11 Ab
0,5	0,04 Aa	0,04 Aa	1,97 Ba	3,17 Aa	1,26 Aa	1,02 Ba	0,09 Ba	0,14 Aa
CV %	20,14		18,26		14,30		14,86	
	Co		P ^{n.s.}		K ^{n.s.}		N ^{n.s.}	
	(mg)		(g)					
0	0,00	0,00	0,007 Aa	0,005 Aa	0,24 Aa	0,17 Ba	0,17 Aa	0,13 Bb
0,5	0,00	0,00	0,006 Aa	0,006 Aa	0,23 Aa	0,18 Ba	0,17 Aa	0,15 Ba
CV %	0,00		22,70		10,22		11,05	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.9: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Ni nas doses com e sem EDTA.

EDTA	Ni	MIX	Ni	MIX	Ni	MIX	Ni	MIX
	Massa		Ca ^{**}		Mg ^{**}		Al ^{n.s.}	
(g)	(mg)							
0	13,61 Aa	10,27 Bb	23,27 Ba	30,61 Ab	24,35 Ba	30,91 Ab	1,77 Ba	5,12 Aa
0,5	13,13 Aa	11,37 Ba	22,35 Ba	40,14 Aa	24,78 Ba	37,90 Aa	1,93 Ba	4,78 Aa
CV %	10,95		16,44		12,69		30,81	
	Cu*		Fe ^{n.s.}		Mn ^{**}		Cr ^{**}	
	(mg)							
0	0,03 Aa	0,03 Ab	1,26 Ba	2,65 Ab	1,37 Aa	0,81 Bb	0,08 Ba	0,11 Ab
0,5	0,03 Ba	0,04 Aa	1,54 Ba	3,17 Aa	1,20 Ab	1,02 Ba	0,08 Ba	0,14 Aa
CV %	15,88		19,63		19,40		15,47	
	Co		P ^{n.s.}		K ^{n.s.}		N [*]	
	(mg)		(g)					
0	0,00	0,00	0,007 Aa	0,005 Aa	0,23 Ab	0,17 Ba	0,17 Aa	0,13 Ba
0,5	0,00	0,00	0,006 Aa	0,006 Aa	0,25 Aa	0,18 Ba	0,16 Aa	0,15 Aa
CV %	0,00		26,65		13,48		15,02	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.10: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Pb nas doses com e sem EDTA.

EDTA	Pb	MIX	Pb	MIX	Pb	MIX	Pb	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca*		Mg*		Al ^{n.s.}	
(g)	(mg)							
0	13,31 Aa	10,27 Bb	30,17 Aa	30,61 Ab	32,68 Aa	30,91 Ab	2,67 Ba	5,12 Aa
0,5	13,36 Aa	11,37 Ba	32,28 Ba	40,14 Aa	34,21 Ba	37,90 Aa	3,24 Ba	4,78 Aa
CV %	12,07		19,49		13,96		27,80	
	Cu ^{n.s.}		Fe*		Mn*		Cr**	
	(mg)							
0	0,04 Aa	0,03 Ab	1,98 Ba	2,65 Ab	1,55 Aa	0,81 Bb	0,11 Aa	0,11 Ab
0,5	0,04 Aa	0,04 Aa	1,98 Ba	3,17 Aa	1,50 Aa	1,02 Ba	0,10 Bb	0,14 Aa
CV %	17,46		20,61		20,75		16,72	
	Co		P ^{n.s.}		K ^{n.s.}		N ^{n.s.}	
	(g)							
0	0,00	0,00	0,006 Aa	0,005 Aa	0,22 Aa	0,17 Ba	0,17 Aa	0,13 Ba
0,5	0,00	0,00	0,006 Aa	0,006 Aa	0,23 Aa	0,18 Ba	0,18 Aa	0,15 Ba
CV %	0,00		30,85		15,18		13,89	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.11: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na parte aérea das plantas no tratamento com Zn nas doses com e sem EDTA.

EDTA	Zn	MIX	Zn	MIX	Zn	MIX	Zn	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca ^{n.s.}		Mg ^{n.s.}		Al ^{n.s.}	
(g)	(mg)							
0	10,88 Aa	10,27 Ab	26,97 Aa	30,61 Ab	22,79 Bb	30,91 Ab	2,98 Ba	5,12 Aa
0,5	10,85 Aa	11,37 Aa	31,04 Ba	40,14 Aa	28,45 Ba	37,90 Aa	2,30 Ba	4,78 Aa
CV %	12,61		17,96		14,25		29,96	
	Cu		Fe**		Mn ^{n.s.}		Cr ^{n.s.}	
	(mg)							
0	0,032 Ba	0,039 Ab	1,74 Ba	2,65 Ab	0,70 Aa	0,81 Ab	0,06 Ba	0,11 Ab
0,5	0,031 Ba	0,045 Aa	1,64 Ba	3,17 Aa	0,84 Ba	1,02 Aa	0,07 Ba	0,14 Aa
CV %	18,39		19,51		23,71		20,92	
	Co		P ^{n.s.}		K**		N ^{n.s.}	
	(g)							
0	0,00	0,00	0,006Aa	0,005 Aa	0,23 Ab	0,17 Ba	0,14 Aa	0,13 Aa
0,5	0,00	0,00	0,007 Aa	0,006 Aa	0,25 Aa	0,18 Ba	0,165 Aa	0,15 Aa
CV %	0,00		31,61		13,27		15,58	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.12: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Cd nas doses com e sem EDTA.

Dose	Cd	MIX	Cd	MIX	Cd	MIX	Cd	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca ^{**}		Mg ^{**}		Al ^{**}	
(g)	(mg)							
0	4,92 Aa	3,47 Ba	6,56 Aa	4,42 Bb	8,40 Aa	5,22 Bb	33,28 Ab	17,49 Ba
0,5	4,63 Aa	3,75 Ba	6,17 Aa	5,46 Ba	7,14 Ab	6,22 Ba	38,77 Aa	15,78 Ba
CV %	16,34		15,56		14,30		18,23	
	Cu ^{n.s.}		Fe ^{n.s.}		Mn ^{n.s.}		Cr ^{n.s.}	
0	0,05 Aa	0,04 Ba	13,23 Ab	7,22 Ba	0,24 Ab	0,18 Ba	0,09 Aa	0,05 Bb
0,5	0,05 Aa	0,04 Aa	14,69 Aa	7,09 Ba	0,29 Aa	0,20 Ba	0,09 Aa	0,07 Aa
CV %	26,33		18,67		18,49		26,33	
	Co		P ^{**}		K ^{n.s.}		N ^{n.s.}	
(mg)	(g)							
0	0,00	0,00	1,28 Aa	1,31 Ab	0,03 Aa	0,02 Ba	0,07 Aa	0,05 Ba
0,5	0,00	0,00	1,16 Ba	1,46 Aa	0,03 Aa	0,02 Ba	0,06 Aa	0,06 Aa
CV %	0,00		13,88		14,99		17,11	
	Área ^{n.s.}		Perímetro ^{n.s.}		Comprimento ^{n.s.}		Diâmetro ^{n.s.}	
	(cm ²)							
0	12,98 Ab	10,47 Ba	1.153,38 Ab	928,26 Bb	368,67 Ab	288,64 Bb	0,02 Aa	0,02 Aa
0,5	14,63 Aa	11,62 Ba	1.304,57Aa	1.073,80 Ba	426,66 Aa	341,38 Ba	0,02 Aa	0,02 Aa
CV %	14,20		15,46		17,90		10,37	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.13: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Ni nas doses com e sem EDTA.

Dose	Ni	MIX	Ni	MIX	Ni	MIX	Ni	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca ^{**}		Mg ^{**}		Al ^{**}	
(g)	(mg)							
0	4,37 Aa	3,47 Ba	5,94 Aa	4,42 Bb	7,21 Aa	5,22 Bb	23,39 Ab	17,49 Ba
0,5	3,97 Aa	3,75 Aa	5,88 Aa	5,46 Aa	6,91 Aa	6,22 Aa	31,20 Aa	15,78 Ba
CV %	20,39		12,37		13,32			
	Cu ^{**}		Fe ^{**}		Mn ^{n.s.}		Cr ^{**}	
0	0,05 Aa	0,04 Ba	7,44 Ab	7,22 Aa	0,24 Aa	0,18 Ba	0,08 Aa	0,05 Bb
0,5	0,03 Ab	0,04 Aa	11,38 Aa	7,09 Ba	0,25 Aa	0,20 Ba	0,05 Bb	0,07 Aa
CV %	15,85		18,21		15,27			
	Co		P ^{**}		K ^{**}		N ^{**}	
(mg)	(g)							
0	0,00	0,00	1,10 Ba	1,31 Ab	0,028 Aa	0,022 Ba	0,06 Aa	0,05 Ba
0,5	0,00	0,00	1,02 Ba	1,46 Aa	0,025 Ab	0,024 Ba	0,05 Ab	0,06 Aa
CV %	0,00		13,04		13,66		15,37	
	Área ^{n.s.}		Perímetro ^{n.s.}		Comprimento ^{n.s.}		Diâmetro ^{n.s.}	
	(cm ²)							
0	11,78 Ab	10,47 Aa	1.054,33 Ab	928,26 Ab	366,26 Aa	288,64 Bb	0,02 Aa	0,02 Aa
0,5	13,95 Aa	11,62 Ba	1.239,16 Aa	1.073,80 Aa	397,16 Aa	341,38 Ba	0,02 Aa	0,02 Aa
CV %	21,57		22,13		21,28		8,25	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.14: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Pb nas doses com e sem EDTA.

Dose	Pb	MIX	Pb	MIX	Pb	MIX	Pb	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca ^{**}		Mg ^{**}		Al ^{n.s.}	
(g)	(mg)							
0	4,51 Aa	3,47 Ba	6,06 Aa	4,42 Bb	8,03 Aa	5,22 Bb	33,92 Aa	17,49 Ba
0,5	4,38 Aa	3,75 Ba	5,38 Ab	5,46 Aa	7,17 Ab	6,22 Ba	29,96 Ab	15,78 Ba
CV %	18,13		11,95		11,32		20,65	
	Cu ^{n.s.}		Fe ^{n.s.}		Mn ^{**}		Cr ^{**}	
0	0,05 Aa	0,04 Ba	13,30 Aa	7,22 Ba	0,30 Aa	0,18 Ba	0,08 Aa	0,05 Bb
0,5	0,04 Ab	0,04 Aa	12,14 Aa	7,09 Ba	0,28 Aa	0,20 Ba	0,07 Ab	0,07 Aa
CV %	16,40		16,85		12,41		13,31	
	Co		P ^{n.s.}		K ^{**}		N ^{n.s.}	
	(mg)		(mg)		(g)		(g)	
0	0,00	0,00	1,24 Aa	1,31 Ab	0,028 Ab	0,022 Ba	0,07 Aa	0,05 Ba
0,5	0,00	0,00	1,28 Ba	1,46 Aa	0,024 Aa	0,024 Ba	0,07 Aa	0,06 Aa
CV %	0,00		13,24		12,22		13,32	
	Área ^{n.s.}		Perímetro ^{n.s.}		Comprimento ^{n.s.}		Diâmetro ^{n.s.}	
	(cm ²)		(cm)		(cm)		(cm)	
0	14,38 Aa	10,47 Ba	1.159,25 Aa	928,26 Bb	410,78 Aa	288,64 Bb	0,02 Aa	0,02 Aa
0,5	13,95 Aa	11,62 Ba	1.107,06 Aa	1.073,80 Ba	456,44 Aa	341,38 Ba	0,02 Aa	0,02 Aa
CV %	16,02		34,11		17,27		6,65	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

Tabela A.3.15: Quantidade médias dos macro e micro nutrientes na raiz das plantas no tratamento com Pb nas doses com e sem EDTA.

Dose	Zn	MIX	Zn	MIX	Zn	MIX	Zn	MIX
	Massa ^{n.s.}		Ca ^{**}		Mg ^{n.s.}		Al ^{**}	
(g)	(mg)							
0	3,75 Aa	3,47 Ba	5,39 Aa	4,42 Bb	5,53 Aa	5,22 Ab	15,62 Ab	17,49 Aa
0,5	3,76 Aa	3,75 Ba	5,33 Aa	5,46 Aa	6,16 Aa	6,22 Aa	19,78 Aa	15,78 Ba
CV %	18,35		14,60		15,09		21,88	
	Cu ^{n.s.}		Fe ^{n.s.}		Mn ^{**}		Cr ^{**}	
0	0,04 Aa	0,04 Aa	6,63 Aa	7,22 Aa	0,18 Ab	0,18 Aa	0,07 Aa	0,05 Bb
0,5	0,04Aa	0,04 Aa	6,63 Aa	7,09 Aa	0,24 Aa	0,20 Ba	0,06 Bb	0,07 Aa
CV %	19,51		22,03		17,03		17,39	
	Co		P ^{n.s.}		K ^{n.s.}		N ^{n.s.}	
	(mg)		(mg)		(g)		(g)	
0	0,00	0,00	1,25 Aa	1,31 Ab	0,021 Ab	0,022 Aa	0,05 Aa	0,05 Aa
0,5	0,00	0,00	1,22 Ba	1,46 Aa	0,025 Aa	0,024 Aa	0,05 Aa	0,06 Aa
CV %	0,00		15,19		13,63		15,85	
	Área ^{n.s.}		Perímetro ^{n.s.}		Comprimento ^{n.s.}		Diâmetro ^{n.s.}	
	(cm ²)		(cm)		(cm)		(cm)	
0	8,83 Bb	10,47 Aa	780,14 Bb	928,26 Ab	219,23 Bb	288,64 Ab	0,02 Aa	0,02 Aa
0,5	10,71 Aa	11,62 Aa	950,19 Ba	1.073,80 Aa	294,61 Ba	341,38 Aa	0,02 Aa	0,02 Aa
CV %	13,93		15,60		16,18		7,46	

*Significativo ao nível de 5% e ** Significativo ao nível de 1% de probabilidade pelo Teste F.

APÊNDICE 4

**CAPÍTULO 8: POTENCIAL DE FITOEXTRAÇÃO DE PLANTAS
AQUÁTICAS EM SISTEMA DE *WETLAND*
UTILIZADAS PARA REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS NA ÁGUA SUBTERRÂNEA**

Tabela A.4.1: Análise de Variância dos metais pesados no pH.

Análise de Variância					
FV	GL	Cd	Ni	Pb	Zn
Tratamento	15	**	**	**	**
Erro 1	32	-	-	-	-
C.V%		12,51	11,26	8,98	8,33
Dias	7	**	**	**	**
Tratamento*Dias	105	**	**	**	**
Erro 2	224	-	-	-	-
C.V%		3,94	4,27	2,88	3,90

Tabela A.4.2: Análise de Variância dos metais pesados na C.E.

Análise de Variância					
FV	GL	Cd	Ni	Pb	Zn
Tratamento	15	**	**	**	**
Erro 1	32				
C.V%		8,47	7,88	8,19	6,20
Dias	7	**	**	**	**
Tratamento*Dias	105	**	**	**	**
Erro 2	-	-	-	-	-
C.V%	224	5,00	5,09	4,95	3,63

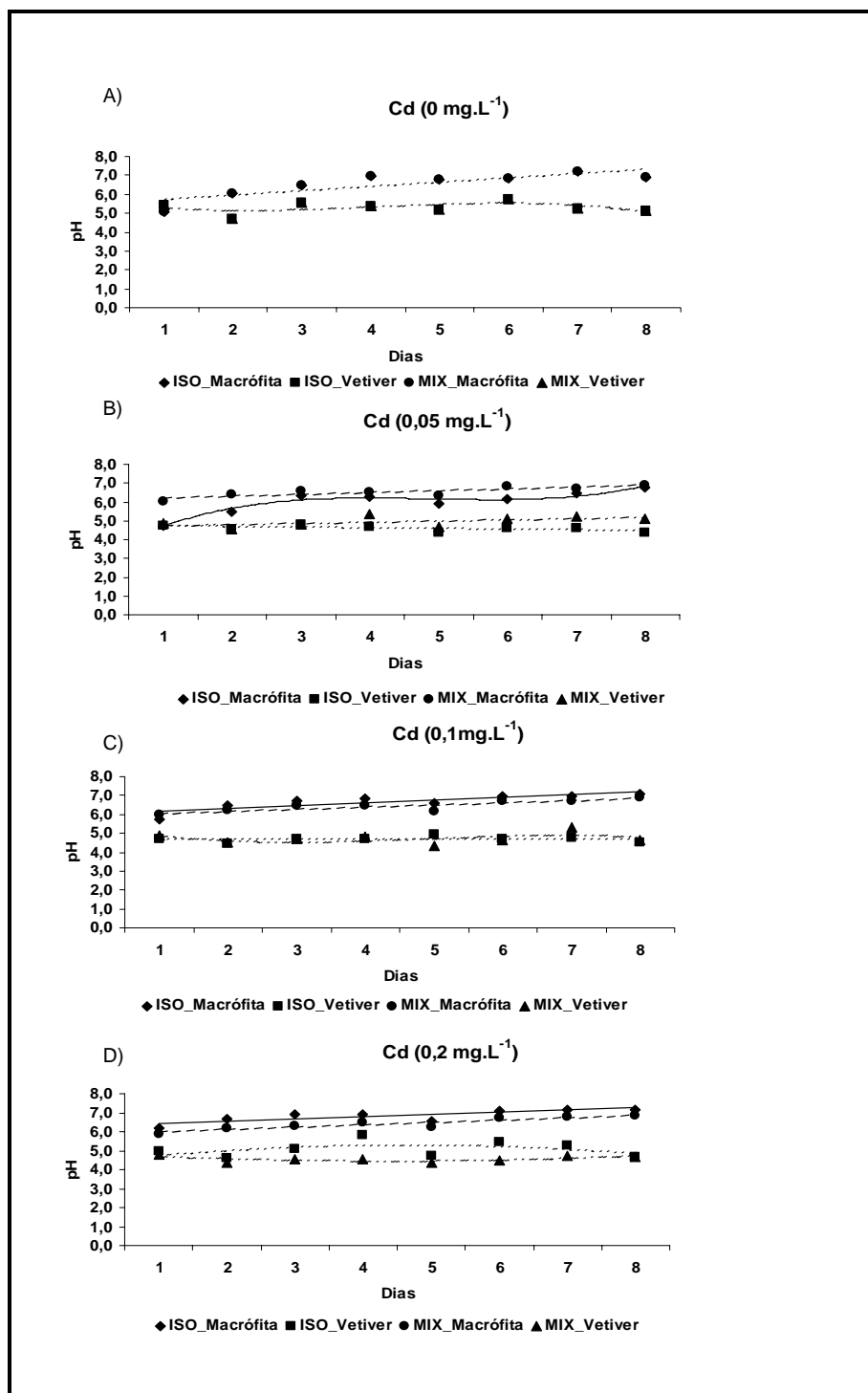


Figura A.4.1: Valores de pHs nos tratamentos com Cd²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 0,05 mg.L⁻¹ (B), 0,1 mg.L⁻¹ (C) e 0,2mg.L⁻¹ (D).

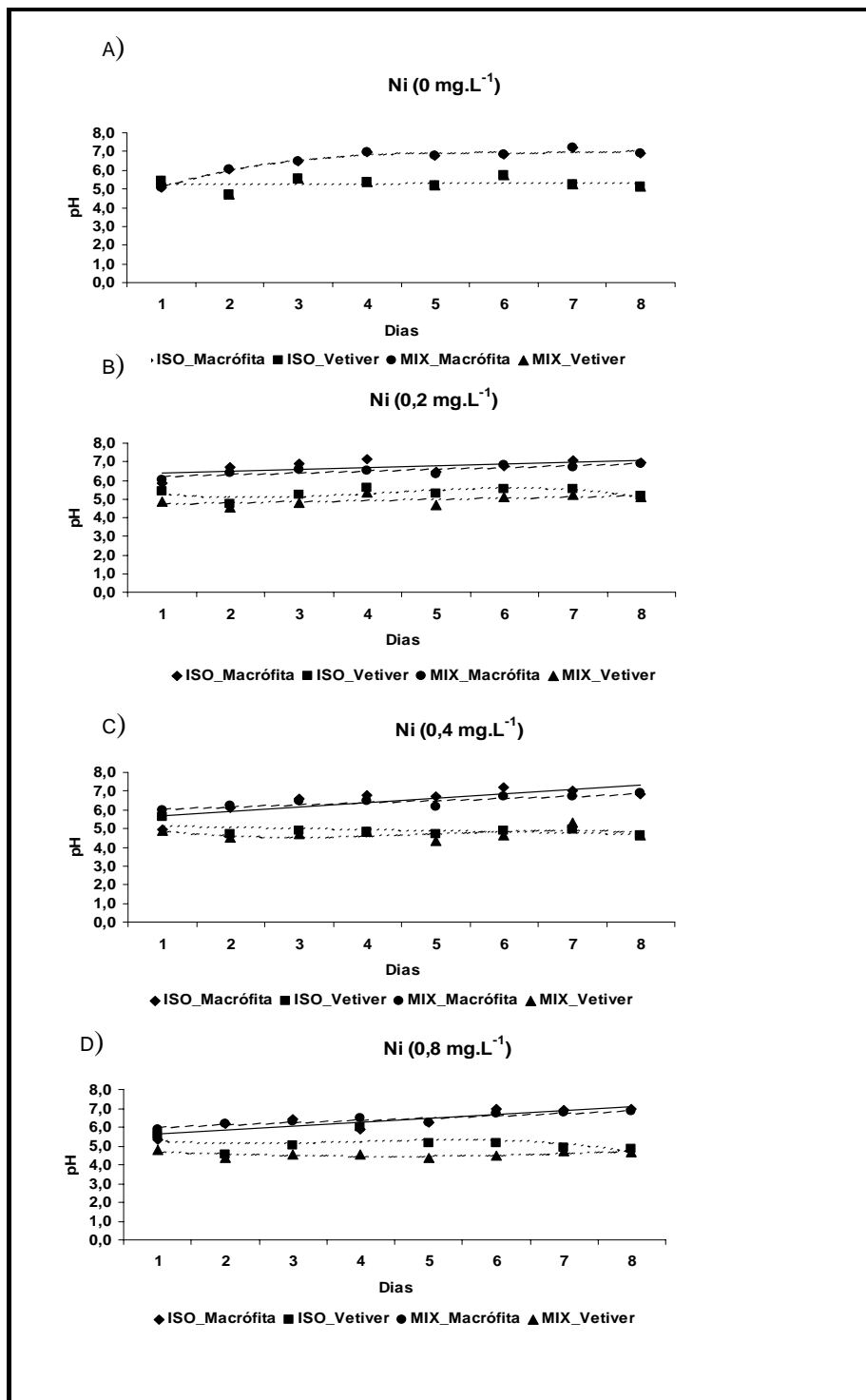


Figura A.4.2: Valores de pHs nos tratamentos com Ni²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 0,2 mg.L⁻¹ (B), 0,4 mg.L⁻¹ (C) e 0,8 mg.L⁻¹ (D).

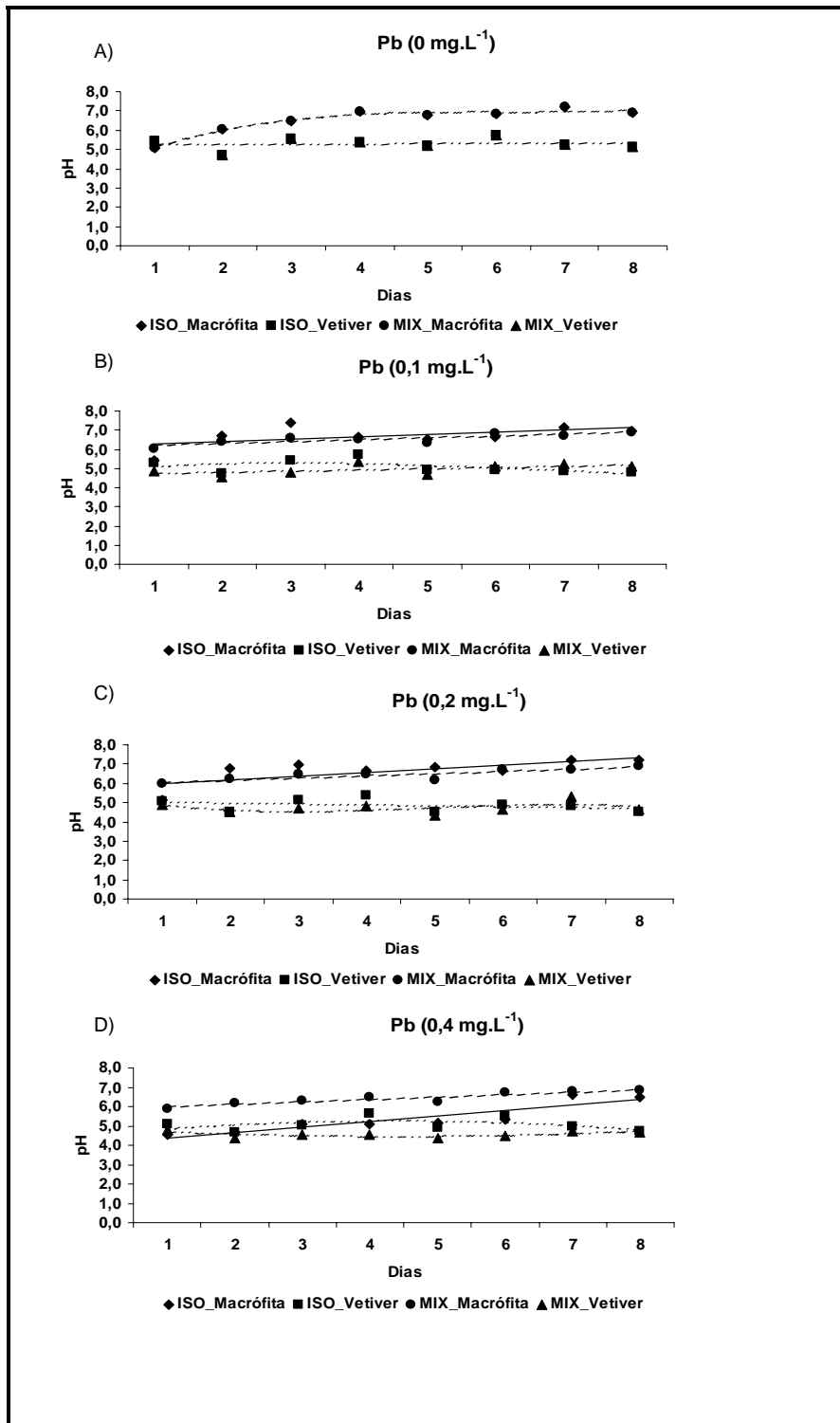


Figura A.4.3: Valores de pHs nos tratamentos com Pb²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 0,1 mg.L⁻¹ (B), 0,2 mg.L⁻¹ (C) e 0,4 mg.L⁻¹ (D).

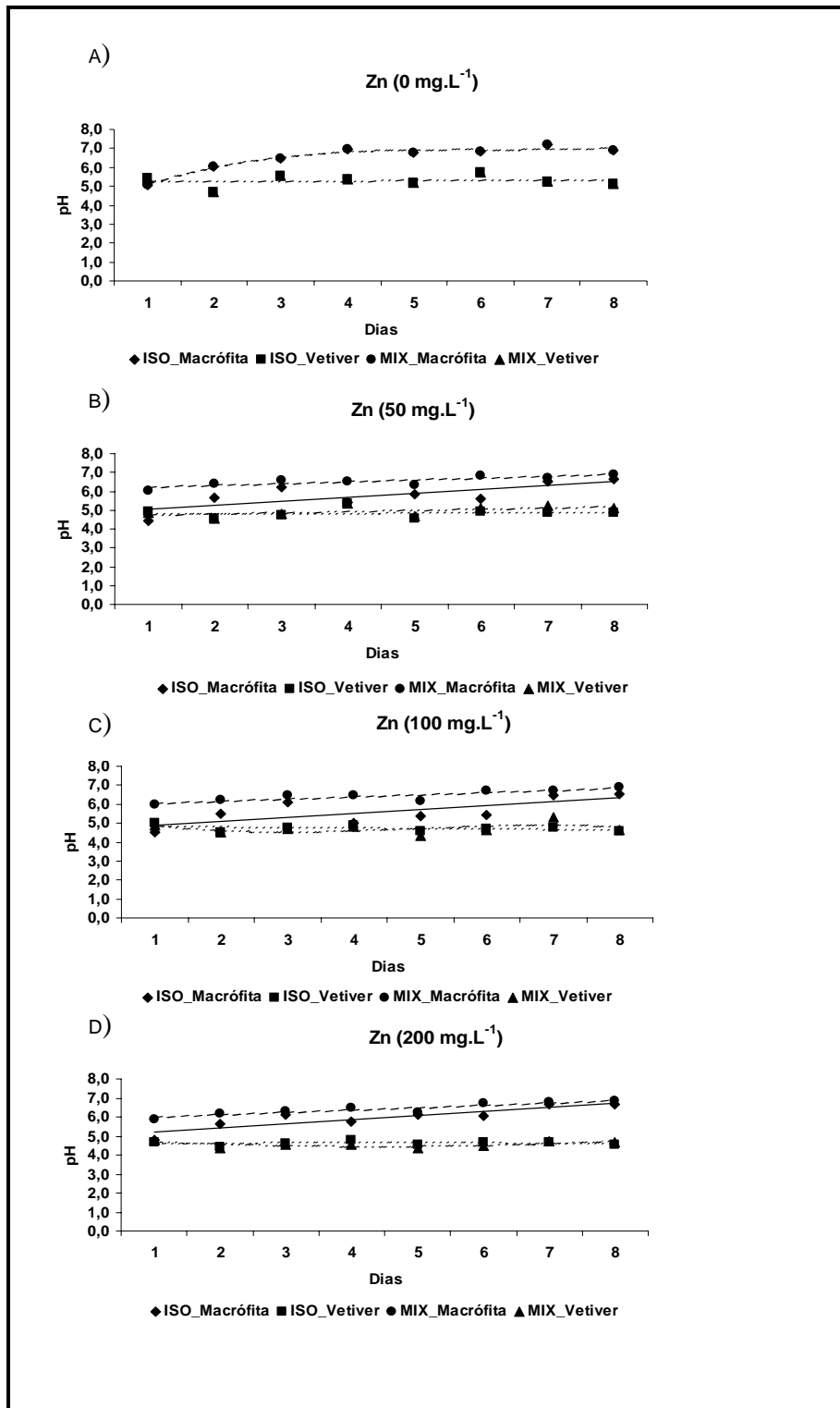


Figura A.4.4: Valores de pHs nos tratamentos com Zn²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 50 mg.L⁻¹ (B), 100 mg.L⁻¹ (C) e 200 mg.L⁻¹ (D).

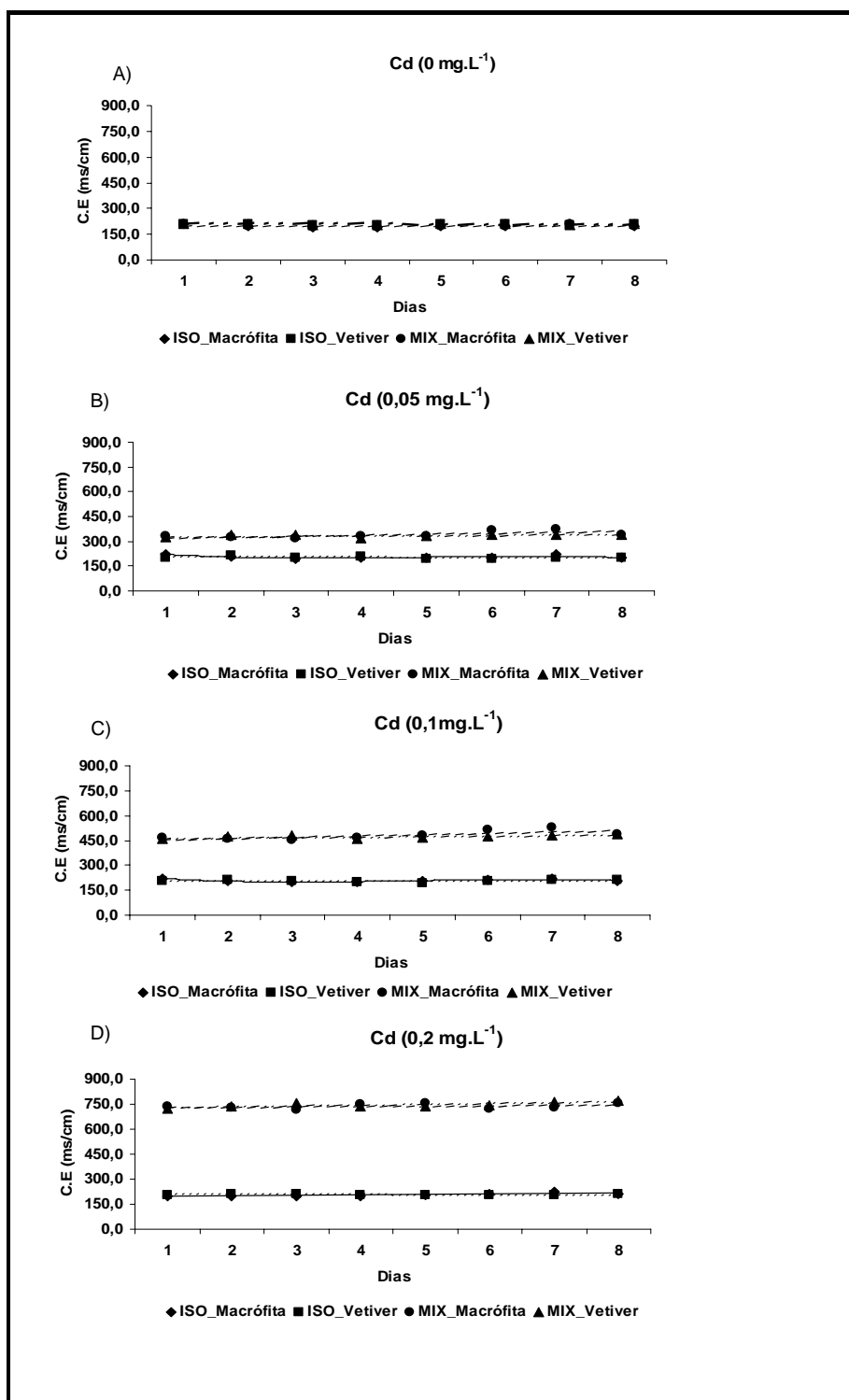


Figura A.4.5: Valores de C.E nos tratamentos com Cd²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 0,05 mg.L⁻¹ (B), 0,1 mg.L⁻¹ (C) e 0,2mg.L⁻¹ (D).

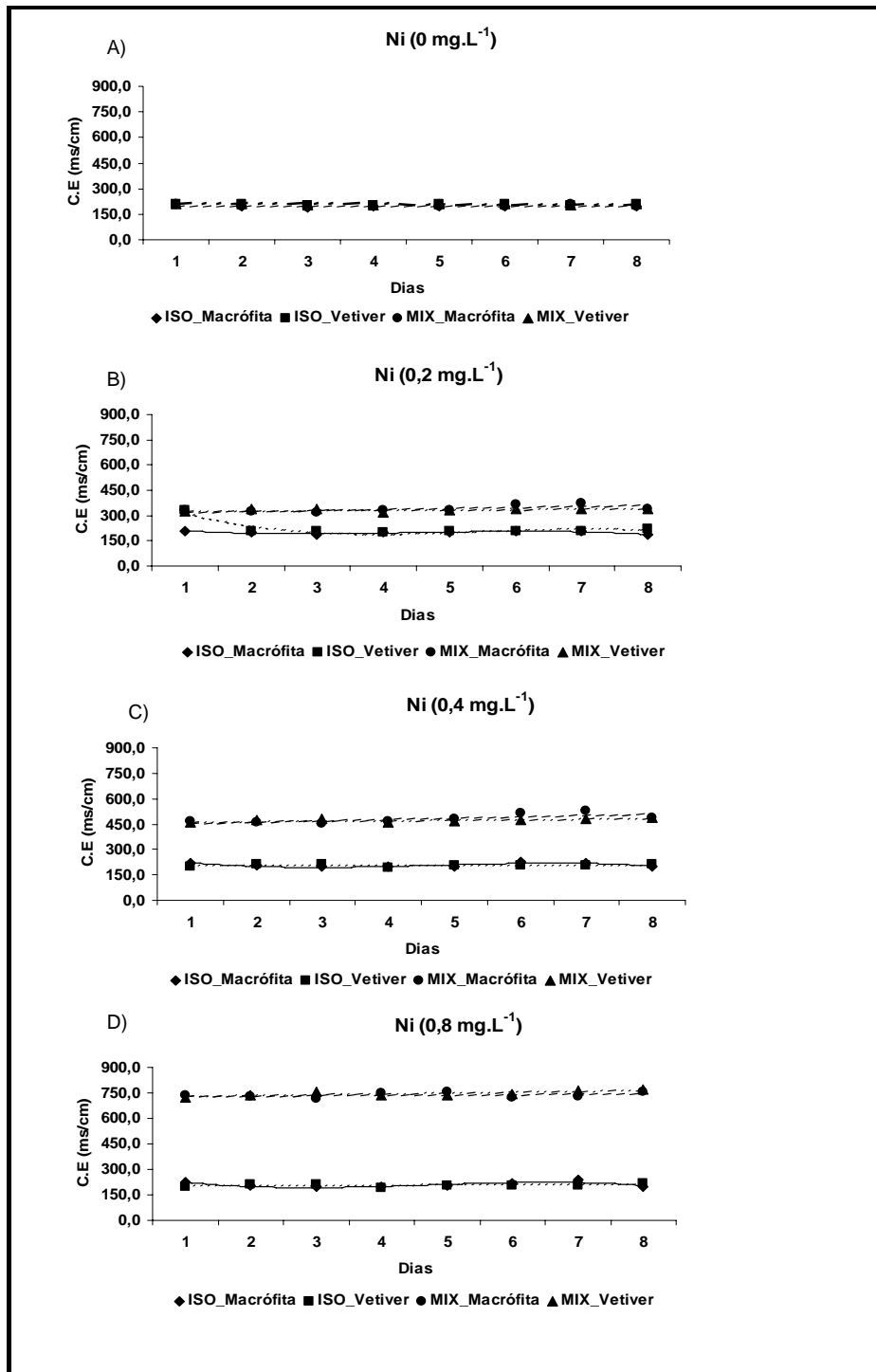


Figura A.4.6: Valores de C.E nos tratamentos com Ni²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 0,2 mg.L⁻¹ (B), 0,4 mg.L⁻¹ (C) e 0,8 mg.L⁻¹ (D).

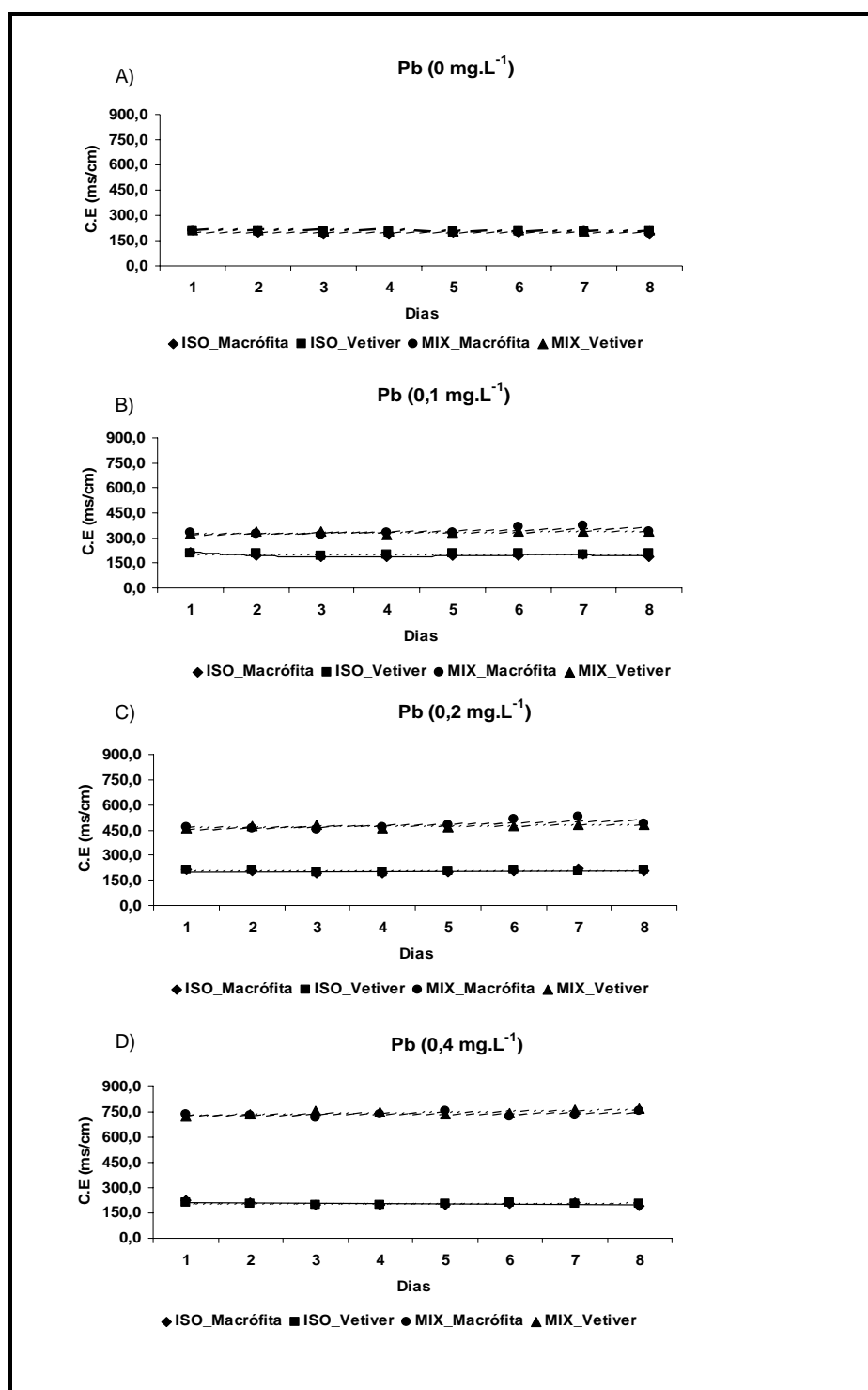


Figura A. 4.7: Valores de C.E. nos tratamentos com Pb²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 0,1 mg.L⁻¹ (B), 0,2 mg.L⁻¹ (C) e 0,4 mg.L⁻¹ (D).

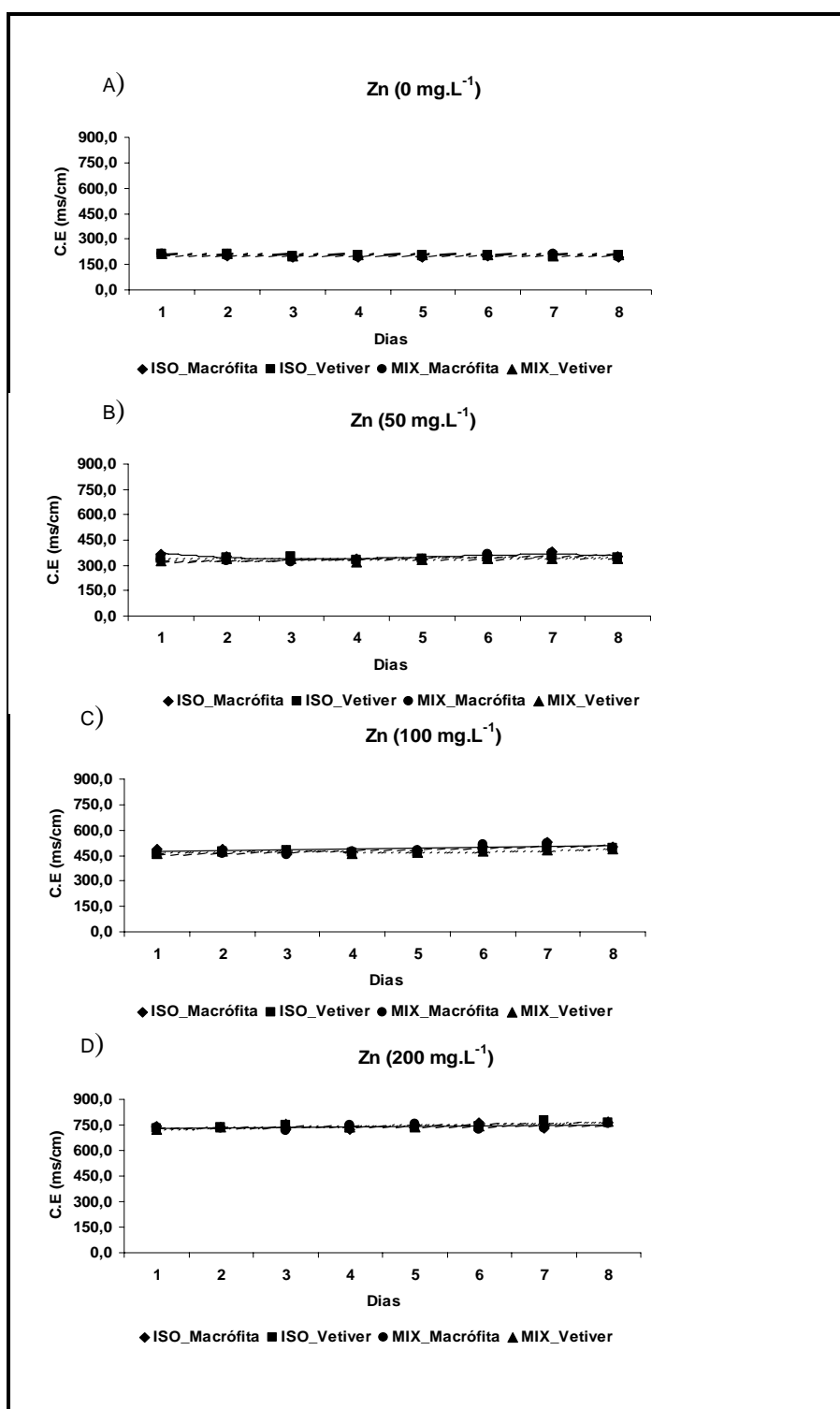


Figura A.4.8: Valores de C.E. nos tratamentos com Zn²⁺ nos níveis 0,0 mg.L⁻¹ (A), 50 mg.L⁻¹ (B), 100 mg.L⁻¹ (C) e 200 mg.L⁻¹ (D).

Tabela A.4.3: Regressão da concentração de Cd²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.

Sistema	Espécie	Cd mg.L ⁻¹	Eq.	R ²
ISO	Macrófita	0	-	
ISO	Vetiver	0	-	
MIX	Macrófita	0	-	
MIX	Vetiver	0	-	
ISO	Macrófita	0,05	-0,009726x + 0,068143	0,6151
ISO	Vetiver	0,05	0,001044x ² -0,010353x + 0,078810	0,8729
MIX	Macrófita	0,05	-0,001651x + 0,044845	0,8192
MIX	Vetiver	0,05	0,000806x ² -0,007567x + 0,071179	0,7078
ISO	Macrófita	0,1	-0,009317x + 0,058762	0,5964
ISO	Vetiver	0,1	0,001942x ² -0,019843x + 0,158054	0,8347
MIX	Macrófita	0,1	-0,002095x -0,093429	0,833
MIX	Vetiver	0,1	0,001700x ² -0,015442x + 0,142256	0,7125
ISO	Macrófita	0,2	-0,018472x + 0,123917	0,6384
ISO	Vetiver	0,2	-0,005940x + 0,239940	0,3239
MIX	Macrófita	0,2	-0,002337x + 0,177143	0,6956
MIX	Vetiver	0,2	0,003171x ² - 0,027726 x + 0,277917	0,6423

Tabela A.4.4: Regressão da concentração de Ni²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.

Sistema	Espécie	Ni mg.L ⁻¹	Eq.	R ²
ISO	Macrófita	0	-	
ISO	Vetiver	0	-	
MIX	Macrófita	0	-	
MIX	Vetiver	0	-	
ISO	Macrófita	0,2	-0,025464x + 0,161631	0,7149
ISO	Vetiver	0,2	0,004155x ² -0,045964x + 0,310476	0,9071
MIX	Macrófita	0,2	-0,004829x + 0,202274	0,6359
MIX	Vetiver	0,2	-0,001734x + 0,245595	0,0448
ISO	Macrófita	0,4	-0,040317x + 0,384012	0,8845
ISO	Vetiver	0,4	0,007240x ² -0,076196x + 0,581054	0,9001
MIX	Macrófita	0,4	-0,004877x + 0,398238	0,5304
MIX	Vetiver	0,4	0,005940x ² -0,054980x + 0,554429	0,68
ISO	Macrófita	0,8	-0,065194x + 0,713417	0,8556
ISO	Vetiver	0,8	0,016881x ² -0,171635x + 1,184476	0,9034
MIX	Macrófita	0,8	-0,005972x + 0,798417	0,4319
MIX	Vetiver	0,8	0,010333x ² - 0,093913x + 0,980357	0,6574

Tabela A.4.5.: Regressão da concentração de Pb²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.

Sistema	Espécie	Pb mg.L ⁻¹	Eq.	R ²
ISO	Macrófita	0	-	
ISO	Vetiver	0	-	
MIX	Macrófita	0	-	
MIX	Vetiver	0	-	
ISO	Macrófita	0,1	-	
ISO	Vetiver	0,1	-	
MIX	Macrófita	0,1	-	
MIX	Vetiver	0,1	-	
ISO	Macrófita	0,2	-	
ISO	Vetiver	0,2	-	
MIX	Macrófita	0,2	-	
MIX	Vetiver	0,2	-	
ISO	Macrófita	0,4	-	
ISO	Vetiver	0,4	-0,059028x + 0,387250	0,8144
MIX	Macrófita	0,4	-	
MIX	Vetiver	0,4	-0,034710x + 0,465488	0,8874

Tabela A.5.6: Regressão da concentração de Zn²⁺ na água ao longo dos 8 dias de experimentação.

Sistema	Espécie	Zn mg.L ⁻¹	Eq.	R ²
ISO	Macrófita	0	-0,015480x + 0,121619	0,7401
ISO	Vetiver	0	0,055925x + 0,024548	0,9272
MIX	Macrófita	0	-0,015480x + 0,121619	0,7401
MIX	Vetiver	0	0,055925x + 0,024548	0,9272
ISO	Macrófita	50	-0,669841x + 46,114286	0,5498
ISO	Vetiver	50	0,836905x ² -7,800397x + 66,760714	0,7228
MIX	Macrófita	50	-1,129762x +43,846429	0,7852
MIX	Vetiver	50	0,783929x ² -7,344643x + 66,448214	0,6958
ISO	Macrófita	100	-1,151587x +92,457143	0,426
ISO	Vetiver	100	-2,467063x +119,697619	0,1227
MIX	Macrófita	100	-1,556349x + 90,345238	0,685
MIX	Vetiver	100	1,510913x ² + -14,031151x + 129,216071	0,6841
ISO	Macrófita	200	-1,857143x + 180,440476	0,3318
ISO	Vetiver	200	2,982143x ² -27,613095x + 245,672619	0,7002
MIX	Macrófita	200	-2,460317x +177,154762	0,5389
MIX	Vetiver	200	2,922619x ² -26,251984x +243,732143	0,6569

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)